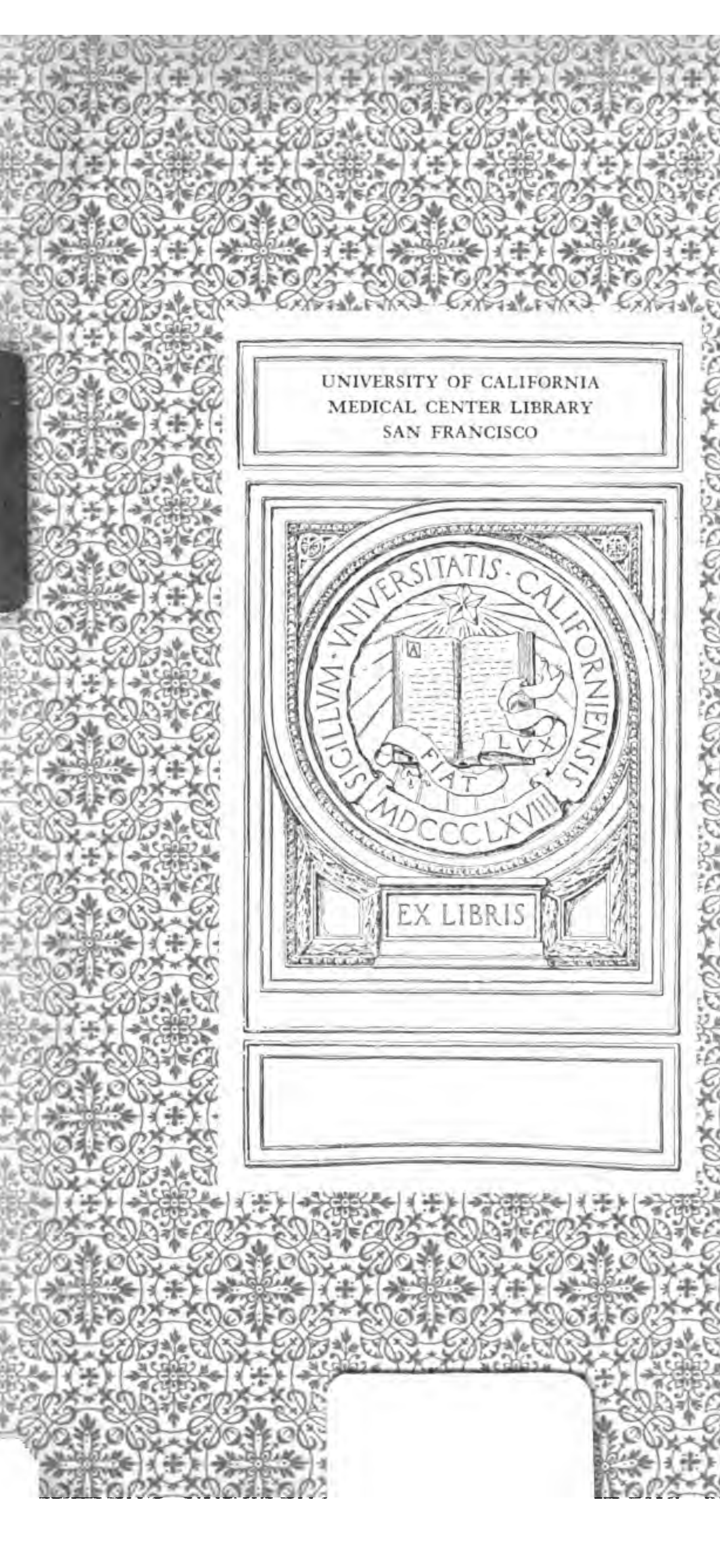
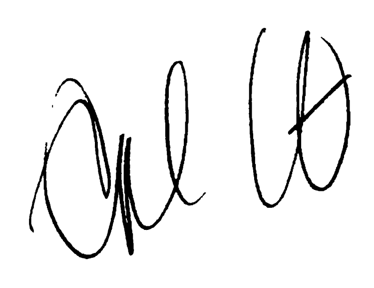

B 3 733 726


UNIVERSITY OF CALIFORNIA
MEDICAL CENTER LIBRARY
SAN FRANCISCO
SIGILLVM · VNIVERSITATIS · CALIFORNIENSIS
FIAT LVX
MDCCCLXVIII
EX LIBRIS





Jahresbericht

der

Pharmacie

herausgegeben

vom

Deutschen Apothekerverein.

Bearbeitet

von

Dr. Heinr. Beckurts

Geh. Medicinalrat u. o. Professor a. der Herzogl. techn. Hochschule in Braunschweig.

Unter Mitwirkung

von

Dr. G. **Frerichs**

Assistent am pharm.-chem. Laboratorium
in Braunschweig.

---

36. Jahrgang, 1901.
(Der ganzen Reihe 61. Jahrgang.)

Göttingen
Vandenhoeck & Ruprecht
1903.

Inhaltsübersicht.

I. Pharmakognosie.

A. Arzneischatz des Pflanzenreiches.

I. Allgemeiner Theil.

Das Arzneibuch für das Deutsche Reich, IV. Ausgabe, vom Standpunkte des Pharmakognosten; von Ernst Gilg [1]).

Eine Zusammenstellung und kritische Besprechung der in der Litteratur zerstreuten Angaben über *das Ausziehen der Drogen zum Zwecke der Alkaloïdbestimmung* veröffentlichte O. Linde [2]). Da eine auszugsweise Wiedergabe dieser interessanten Arbeit hier nicht möglich ist, so verweisen wir auf das Original.

Einen interessanten Beitrag zur *Untersuchung der Drogenpulver* lieferte L. Glaser [3]), indem er an der Hand zahlreicher Versuche auf die Wichtigkeit der Aschenbestimmungen bei der Beurtheilung der Reinheit und Güte der Pflanzenpulver hinwies. Verfasser schlug desshalb vor, in Zukunft im Arzneibuche nicht nur mikroskopisch-anatomische Angaben zur Feststellung von Identität und Güte eines Drogenpulvers zu machen, sondern auch die Aschenbestimmung einer eingehenderen Würdigung dadurch zu unterziehen, dass Grenzzahlen angegeben werden, über welche hinaus sich ein Aschenrückstand nicht vorfinden darf. Die Wichtigkeit der Aschenbestimmung in nicht selbst gepulverten Drogen wird am besten durch die von Glaser mitgetheilten Untersuchungsergebnisse erläutert. (S. Tabelle umstehend.)

Weitere Untersuchungen desselben Verfassers [4]) erstreckten sich auf Blüthen, Früchte und Samen und lieferten zum Theil ähnliche Ergebnisse wie die Aschenbestimmungen der Blätter, jedoch sind die Unterschiede im Aschengehalt der Pulver und der ganzen Drogen hier nicht so auffallend, wie bei den Blättern. Nachstehend geben wir die tabellarische Uebersicht der von Glaser untersuchten Drogen wieder: (s. Tabellen umstehend.)

---

1) Bericht d. D. pharm. Ges. 1901, 161.
2) Apoth. Ztg. 1901, 19. 3) Pharm. Ztg. 1901, 692.
4) Pharm. Ztg. 1901, 836.

Aschen Tabelle.

Namen der Blattpulver	Fabrikpulver		Apothekenpulver Marke U	Selbstgepulverte Blätter	Ganze Blätter verascht	
	Marke A	Marke E			aus dem botan. Garten	Litteraturangaben: Meyer, Wiss. Drog.-K.
	%		%	%	%	
Folia Althaeae	—	—	—	16,9	—	—
„ Belladonnae . .	14,6	—	—	—	11,2	—
„ Coca	5,3	—	8,1	6	—	—
„ Digitalis	8,8	—	7	—	—	ca. 10
„ Eucalypti . . .	7,7	—	—	—	—	—
„ Farfarae	—	41,7	17,9	18,1	17,6	17
„ Jaborandi . . .	7,1	—	—	—	—	—
„ Juglandis . . .	—	—	—	7,5	—	5,3
„ Malvae Ph. G. III	—	18,5	—	17,6	—	—
„ Melissae	—	—	—	11,7	—	—
„ Menthae piperitae	18,5	—	11,4	—	—	—
„ Nicotianae . . .	—	—	—	20,2	—	19—28
„ Patchouly . . .	22,2	—	—	15,7	—	—
„ Rosmarini . . .	6,7	—	—	—	—	—
„ Salviae	45,7	18,6	9,5	—	9,4	
„ Sennae Alex. . .	11,5	—	—	—	—	9—12
„ „ „ sine. resina	11,6	—	—	—	—	
„ „ Tinnevelly .	11,9	11,1	9,9	—	—	
„ Stramonii . . .	21,3	—	—	—	13,3	17,4
„ Trifolii fibrini . .	8,2	—	—	—	—	
„ Uvae ursi . . .	—	—	2,4	—	—	3

Zur Bestimmung des Aschengehaltes von Drogen benutzen Cowley und Catford[1]) an Stelle eines Platintiegels vortheilhaft die bekannten kleinen Thonpfeifen. Die Verbrennung des Drogenpulver geschieht in sehr kurzer Zeit, wenn man durch die Pfeife einen schwachen Luftstrom saugt. Auch die qualitative Untersuchung der Asche ist nach Cowley u. Catfort von Wichtigkeit.

Die *Methoden zum Messen mikroskopischer Objekte* wurden von O. Linde[2]) eingehend erläutert. Da die mikroskopische Untersuchung der Drogen heute ein wichtiges Kapitel der Arzneimittelprüfung bildet, wird diese Abhandlung jedem Apotheker willkommen sein. Da eine auszugsweise Wiedergabe der Abhandlung hier nicht angängig erscheint, machen wir darauf aufmerksam, dass Sonderabdrücke derselben zu sehr mässigem Preise von der Geschäftsstelle des Deutschen Apotheker-Vereins zu beziehen sind.

1) Pharm. Journ. 1900, No 1606. 2) Apoth. Ztg. 1901, 297.

Namen der Pulver	Fabrik-Pulver		Ganze Droge		Beobachtete Differenz in der Aschenmenge	
	Marke G	Marke L.	selbst-verascht	Litteratur[1])	Der Pulver unter-einander	der Pulver und der ganzen Droge
	%	%	%	%	%	%
Flores Convallariae majalis	8,4	11,0	—	—	2,6	—
„ Cassiae	4,5	4,4	—	—	0,1	—
„ Chamomillae vulg.	9,8	8,7	9,8	—	1,1	1,1
„ Chrysanthemi	6,5	7,6	—	—	1,1	—
„ Cinae	10,0—10,4	11,4	6,6	6,5	1,4	4,8
Crocus	4,8—5,2	4,6	4,8	4,5—7,5	0,6	0,4
Flores Koso	23,2	19,3	6,8	6,0	3,9	16,4
„ Lavandulae	6,6—6,9	11,5	6,3—6,6	—	4,9	5,2
„ Pyrethri rosei	8,8	—	—	—	—	—
„ Rosae	4,2	7,6	4,5	—	3,4	3,1
Fructus Anethi	9,0—9,2	7,5	8,0	—	1,7	1,2
„ Anisi stellati	3,2—3,5	3,0	2,9	—	0,5	0,6
„ Anisi vulgaris	8,0—8,4	10,1	7,8	6,7	2,1	2,3
„ Aurantii immaturi	6,9—7,1	5,5	6,5	—	1,6	1,0
„ Capsici annui	5,4	4,8	6,8	—	0,6	2,0
„ Cardamom. ceylan.	11,4—11,6	12,2	10,8	6,5—14,2	0,8	1,4
„ „ Malabar.	5,2	10,3	6,7		5,1	3,6
„ Carvi	8,2	9,7	5,6	5,3	1,5	4,1
„ Colocynthidis	8,5—8,8	5,9	11,4	11,0	2,9	5,5
„ Conii maculati	7,4	—	4,6	—	—	2,8
„ Coriandri	6,1	6,7	5,6	—	0,6	1,1
„ Foeniculi	7,9—8,1	10,5	7,2	7,3	2,6	3,3
„ Juniperi	3,3—3,5	4,9	3,2	4,0	1,6	1,7

1) Arth. Meyer, Wissensch. Drog.-K.

Namen der Pulver	Fabrik-Pulver		Ganze Droge		Beobachtete Differenz in der Aschenmenge	
	Marke G	Marke L	selbst-verascht	Litteratur	der Pulver unter-einander	der Pulver und der ganzen Droge
	%	%	%	%	%	%
Fructus Lauri	1,5	1,6	1,6	3,2	0,1	0,1
„ Phellandrii	8,5	10,1	7,7	8,0	1,6	2,4
„ Sabadillae sine oleo pingui	9,0	6,7	6,9 (mit Oel)	—	2,3	2,1
„ Syzygii Jambolani	2,1	2,8	1,9	—	0,7	0,9
Semen Amomi	4,0	3,5	3,5	—	0,5	0,5
„ Cardui Mariae siccat.	5,9—6,1	—	—	—	—	—
„ Colchici	3,6	3,9	3,0	2,7	0,3	0,9
„ Colocynthidis	5,1—5,8	—	2,3	—	—	3,0
„ Erucae sine oleo pingui	6,4—6,7	4,7 (mit Oel)	6,4 (mit Oel)	—	2,0	1,7
„ Foenugraeci	5,0—5,1	5,2	3,8	3,7	0,2	1,9
„ Hyoscyami sine oleo pingui	8,0	8,5	4,9 (mit Oel)	—	0,5	3,6
„ Oryzae	0,5	0,5	—	—	0,0	—
„ Sinapis nigr. sine ol. p.	7,7	5,5 (mit Oel)	4,2 (mit Oel)	4,0 (mit Oel)	2,2	3,5
„ Staphidis agriae s. ol. p.	21,5	22,3	10,2 (mit Oel)	—	0,8	12,1
„ Strophanthi Combé s. ol. p.	5,9	9,1 (mit Oel)	4,3 (mit Oel)	—	3,2	4,8
„ „ hispid. s. ol. p.	6,8	5,5	3,8 (mit Oel)	—	1,3	3,0
„ Strychni sine epiderm.	1,5	1,5	1,0	1,14	0,0	0,5
„ „ cum epiderm.	2,5	1,6	1,1		0,9	1,4

Die mikroskopische Untersuchung der Drogen nach dem neuen Arzneibuche [1]).

Kraemer [2]) untersuchte das *Vorkommen von Calciumoxalatkrystallen in den pflanzlichen Drogen* und kam hierbei zu dem Schlusse, dass in noch viel besserem Maasse als die Form der Stärkekörner die der Calciumoxalatkrystalle als diagnostisches Hülfsmittel dienen könne. Calciumoxalat kommt in den Pflanzen entweder im monoklinen oder tetragonalen System vor und zwar ist es die erstere Form, die für unsere meisten Arzneipflanzen in Betracht kommt. Kraemer stellte nun für das im monoklinen System vorkommende Calciumoxalat 6 Unterabtheilungen auf: 1. Rosettenartige Krystallanhäufungen, 2. prismatische Krystalle, 3. Krystallfasern, 4. Raphiden, 5. Krystallsand und 6. Krystalle, die vollständig von der Zellwand eingeschlossen sind. Weitaus die grösste Anzahl der Arzneipflanzen ist bei der ersten Abtheilung aufgeführt und schwankt die Grösse der Krystalle von 1—70 μ.

M. J. Wilbert [3]) hat sich mit dem *Nachweis von Verfälschungen in Drogen mittelst der Röntgenstrahlen* beschäftigt. Er empfiehlt diese Methode im besonderen zur Untersuchung solcher Drogen, welche keine cellulare Structur besitzen, wie eingetrocknete Pflanzensäfte, Harze und Gummiharze, Gummi und dergl. Es gelingt mittelst der Röntgen-Strahlen leicht, anorganische Beimengungen, wie Sand, Steine und erdige Bestandtheile, und auch organische Körper, Holz und dergl., in diesen Drogen zu erkennen. Der Verfasser untersuchte auf diese Weise Opium, Asa foetida, Gummi arabicum, Myrrha, Guajakharz, Benzoë, Aloë, Skammonium, Galbanum, Gummi Gutti und konnte sich stets leicht von der mehr oder minder grossen Güte dieser Drogen überzeugen. Die Röntgen-Strahlen dürften auch ein ausgezeichnetes Mittel zur Prüfung von Kohlen, Asphalt und ähnlichen Körpern auf Reinheit bieten.

Mittheilungen über eine Reise nach Westafrika veröffentlichte L. Bernegau [4]). Dieselben bieten auch für den Apotheker manches Interessante, namentlich über die Kultur und die Verwerthung der Kolanüsse.

Ueber eine *Expedition nach den deutsch-ostafrikanischen Steppen berichtete* W. Busse [5]). Der Bericht bietet manches Interessante aus dem Gebiete der Botanik und Pharmakognosie.

Essbare Pflanzen in Südwest-Afrika. In einer eingehenden Abhandlung „über die Heilmethoden und Heilmittel der Eingeborenen in Deutsch-Südwest-Afrika" verzeichnet A. Lübbert [6]) 42 Gewächse, welche die im Wesentlichen auf Pflanzen-Nahrung angewiesenen dortigen Eingeborenen als Speise verwenden, nämlich: 1. Cyperus esculentus; 2. Ipomoea, Wurzel; 3. Ifoodia Bainesii; 4. Stapelia glauca; 5. Decabelona Barkleyi; 6. Ophioglossum vul-

1) Pharm. Ztg. 1901, 130. 2) Amer. Journ. of Pharm. 1901 Okt., d. Pharm. Ztg. 1901, S. 1014. 3) Amer. Journ. of. Pharm. 1901, 79.
4) Apotheker-Zeitung 1901, 725.
5) Colonialwirthschaftliches Comité 1901.
6) Wissensch. Beihefte z. D. Colonialblatte 14. Band, 2. Heft, 77, d. Pharm. Centralh.

gatum; 7. Grewia flava; 8. Grewia flor. albis; 9. Modecca Paschanthus; 10. Echius thramnus; 11. Citrullus vulgaris; 12. Bauhinia Urbaniana; 13. Bauhinia ignota; 14. Strychnos innocua; 15. Hyphaena ventricosa; 16. Acacia albida; 17. Hydnora africana; 18. Gladiolen; 19. Acacia horrida detinens dulcis; 20. Boscia foetida; 21. Boscia Pechuelii; 22. Ziziphus mucronata; 23. Cissus procumbens; 24. Acanthosiegos horrida; 25. Agaricus spec.; 26. Commiphora; 27. Sclerocarpa; 28. Ficus damarensis; 29. Ficus Gurichiana; 30. Ficus fol. cuspidatis; 31. Ficus Banyane; 32. Euclea Pseudebenum; 33 Diospyros mespiliformis; 34. Diospyros foliis ovatis; 35. Diospyros spec.; 36. Cissus Cramerianus; 37. Choris Salacia spec.; 38. Euclea undulata; 39. Acacia hebeclada; 40. Afus laucea; 41. Asclepiadeen; 42. Dolichos. Die botanisch noch nicht bestimmten Asclepiadeen ähneln vielfach nach Aussehen und Geschmack den Kartoffeln. Strychnos innocua, ein Strauch mittlerer Grösse mit essbaren, orangeartigen Früchten, hat in keinem Theile ein giftiges Alkaloïd. Die sonst als südafrikanisches Nahrungsmittel aufgeführte Zamia caffra Thunb. scheint in Südwestafrika nicht benutzt zu werden.

Aus dem Berichte des Gouvernementsgärtners Hedde[1]) *über den Versuchsgarten in Dar-es-Salam* für die Zeit vom 1. Juli 1898 bis zum 30. Juni 1899 entnehmen wir folgendes. Infolge der grossen Trockenheit hatte der Garten im Jahre 1898 sehr unter Insekten und anderen Schädlingen, besonders durch Heuschreckenschwärme zu leiden. Infolge der Umwandlung des Versuchsgartens in einen mehr parkähnlichen Theil und in einen botanischen Garten wurde der Anzucht von Schattenbäumen und Zierpflanzen mehr Sorgfalt als früher gewidmet. Der „Sachsenwald" ist zum Zwecke der Heranziehung heimischer Bäume (Gehölze) vor der Stadt angelegt worden. — A. Cycadaceen und Coniferen. Ausser der einheimischen *Encephalartos Hildebrandtii* A. Br. ist *Cycas circinalis* L. angepflanzt. Von Pinaceen sind ausser *Araucaria Cuninghamii* Ait., *Thuja orientalis* L. und *Cupressus sempervirens* L. var. *horizontalis* vorhanden. — B. Palmen. *Cocos nucifera* L. ist in etwa 1000 tragfähigen Bäumen vertreten. *Ladoicea Sechellarum* Labill. verspricht ein gutes Gedeihen, ebenso *Elaeis guineensis* L., *Phoenix canariensis* Hort., *Ph. dactylifera* L., *Ph. paludosa* Roxb., *Ph. reclinata* Jacq., *Ph. silvestris* Roxb., *Latania Courmersonii* L. Weniger gut gedeihen *Latania borbonica* Lam., *L. Loddigesii* Mart. In gutem Wachsthume befinden sich *Caryota sobolifera* Wall. und *Arenga saccharifera* Labill. — C. Kautschukpflanzen. *Manihot Glaziovii* Müll. Arg. zeigt von allen Kautschukpflanzen das rascheste Wachsthum. Ein Versuch, die Bäume auf Milchsaft anzuzapfen, hatte bisher keinen Erfolg, doch sind die Vorbedingungen für die Cultur der Manihot in den Pugu-Bergen günstig. *Ficus elastica* Roxb. gedeiht ebenfalls gut. bleibt aber buschig. Mit der Gummigewinnung ist noch kein Versuch ge-

1) Notizbl. d. Königl. botan. Gartens u. Museums zu Berlin 1900 S. 27.

macht worden. *Mascarenhasia elastica* K. Sch. wird zur Kautschukgewinnung in Dar-es-Salam kaum verwendet werden können, da sie sehr viel Feuchtigkeit braucht. — D. Von Schattenbäumen werden genannt: *Albizzia Lebbek* Bth., *Poinciania regia* Boj., *Adenanthera pavonina* L., *Albizzia moluccana* Miq., *Cassia florida* Vahl, *Pithecolobium Saman* Bth., *P. dulco* Bth., *P. paninosum* Bth. *Acacia arabica* Willd. gedeiht gut. Die Pflanzen haben eine Höhe von 3—4 m erreicht und bereits Samen gegeben. Gummi ist noch nicht gesammelt worden. Ferner sind als gut gedeihende Schattenbäume *Melia Azedarach* L. und *Sapindus saponaria* L. erwähnt. — E. Von Nutzhölzern kommen in Betracht: *Casuarina equisetifolia* Forst., *Tectona grandis* L., *Calophyllum inophyllum* L. — F. Genussmittel- und Obstpflanzen. Von *Vanilla planifolia* Andr. befindet sich eine kleine Pflanzung in der Nähe des Gouvernementshauses, welche als Stütz- und Schattenbaum *Jatropha Curcas* L. hat. Die Blüthezeit fiel in die Monate Oktober und November. Für die Befruchtung waren nicht die erforderlichen geübten Arbeitskräfte vorhanden, so dass nur etwa 200 Früchte ansetzten. Dieselben litten aber noch in der folgenden Trockenzeit. Bei der aussergewöhnlich langen Regenzeit vom Februar bis April sprangen die meisten Früchte schon auf, ehe sie reif waren, so dass wohl keine marktfähige Ware erzielt werden wird, zumal auch die Trocknung der Früchte der feuchten Witterung wegen auf Schwierigkeiten stiess. *Anona squamosa* L. gedeiht gut, blüht reichlich, aber die Früchte vertrocknen meistens am Baume, ehe sie reif sind. *A. muricata* L. blüht nur wenig und setzt demnach nur vereinzelt Früchte an; auch *A. reticulata* trägt nur wenig Früchte. *Artocarpus integrifolia* Forst. gedeiht nicht besonders gut, *A. incisa* Forst. hat unter der Trockenheit sehr gelitten. *Carica Papaya* L. sät sich überall selbst aus. Reife Früchte bekommt man fast nie, da dieselben von den Eingeborenen gestohlen werden, ehe sie reif sind. *Eugenia Jambolana* L. gedeiht vorzüglich. *Mangifera indica* L. gedeiht gut, ist in ungefähr 12 Sorten vertreten. *Persea gratissima* Gärtn. eignet sich für das dortige Klima nicht und gedeiht daher nicht gut. *Psidium Guajava* L. gedeiht vorzüglich und sät sich wie Unkraut selbst aus. Eine grössere Anpflanzung würde sich lohnen, weil der Baum wenig Pflege beansprucht. *Spondias dulcis* Forst. ist in einer Anzahl kleiner Pflänzchen vorhanden, die sich langsam weiter entwickeln. *Tamarindus indica* L. gedeiht vorzüglich und ist im Busch in grösseren und kleineren Exemplaren zu finden. Der Baum wächst leider sehr langsam. G. Zierpflanzen. Die guten Rosensorten leiden sehr in der Trockenzeit.

Ueber Oele von Ceylon. Im Tropical Agriculturist wird eine Reihe von Oelen beschrieben, die von Ceylon stammen und auf der Pariser Weltausstellung zu sehen waren. — Duhudu-Oel, das Oel der Samen von *Celastrus paniculatus,* Celastraceae. Dasselbe besitzt eine dunkelrothe Farbe und scheidet bei längerem Stehen ein festes Fett ab. Es wird innerlich als ein die Nerven anregendes

Mittel angewandt und findet auch äusserlich Anwendung. — Iriya-Oel, das aus der Rinde von *Myristica irya*, Myristicaceae, ausgepresste Oel. Es wird von den Eingeborenen gegen Hautkrankheiten benutzt. — Wall-del-Oel wird durch Extraction aus den Samen von *Artocarpus nobilis*, Urticaceae, gewonnen. Die äussere Samenschale wird in geröstetem Zustande genossen; der Saft der Rinde findet gegen Insekten Anwendung. — Makulu-Oel, aus den Samen von *Hydnocarpus venenata*, Bixineae, einem hohen Baume gewonnen, besitzt die Consistenz von weicher Butter. Es ist in Indien unter dem Namen von „Thertag-oil" bekannt und gilt als Ersatzmittel des „Chalmugra-oil" bei der Behandlung der Lepra. — Divikaduru-Oel, aus den Samen von *Tabernaemontana dichotoma*, Apocynaceae, ausgepresst, wird von den Eingeborenen zu Einreibungen benutzt. — Madol-Oel, ein dickes Oel aus den Samen von *Garcinia echinocarpa*, Guttiferae, findet als Brennöl sowie als Wurmmittel Verwendung. — Dorana-Oel, das aus dem Holze von *Dipterocarpus glandulosus*, Dipterocarpaceae, als ein dunkel gefärbtes, harziges Oel gewonnen wird, gilt als Heilmittel gegen Lepra, ist ein Ersatz für Gurjun-Oel und findet auch technische Anwendung. — Me-Oel wird durch Auspressen der Samen von *Bassia longifolia*, Sapotaceae gewonnen. Es wird beim Stehen fest und ist ein Heilmittel gegen Hautkrankheiten. Die Presskuchen werden unter dem Namen „Arappo" ausgeführt. — Kekuna-Oel, auch unter dem Namen „Candle-Nussöl"bekannt, stammt aus den Samen von *Aleurites triloba*, Euphorbiaceae; es dient zur Seifenfabrikation und kann als Ersatz von Leinöl bei der Bereitung von Firnissen und dergl. benutzt werden. Die Samen enthalten etwa 50 % Oel. Die gerösteten Nüsse sind ein wohlschmeckendes Nährmittel. — Domba-Oel, aus den Samen von *Calophyllum inophyllum*, Guttiferae, in welchem es bis zu 60 % enthalten ist, dient zu Einreibungen bei Rheumatismus sowie zum Brennen. Es ist dem Rizinusöl ähnlich. — Margosa- oder Kohomba-Oel, von *Azadirachta indica*, Meliaceae, soll antiseptisch wirken und als Thierarzneimittel benutzt werden. Es wird auch äusserlich gegen Rheumatismus angewandt, doch ist der unangenehme Geruch des Oeles seiner ausgedehnteren Verwendung hinderlich. — Kon-Oel, Macassar-Oel, von *Schleicheria trijuga*, Sapindaceae, wird zum Brennen sowie für Küchenzwecke benutzt. Es wird bekanntlich nach Deutschland eingeführt [1]).

Die Medicinalpflanzen der Philippinen werden in einem ursprünglich in spanischer Sprache (von Tavera) erschienenen und nun ins Englische (von Thomas) übersetzten Buche in eingehender Weise beschrieben, über welches Clement B. Lowe [2]) berichtete, wobei er die wichtigsten Heilpflanzen näher behandelte.

Th. Peckolt [3]) hat seine Mittheilungen über *Heil- und Nutz-*

1) Journ. Soc. Chem. Ind. 1901, S. 641; d. Apoth. Ztg. 1901, S. 598.
2) Amer. Pharm. Assoc.
3) Ber. D. pharm. Ges. 1900, 40, 94, 154, 208.

pflanzen Brasiliens weiter fortgesetzt und beschreibt eine Reihe solcher Pflanzen aus der Familie der Bombaceae. Dieselbe ist in Brasilien durch 8 Gattungen und 50 Arten vertreten. Arzneilich haben die dahin gehörigen Pflanzen keine grosse Bedeutung, doch sind sie für die Industrie wichtig als Lieferanten einer zarten Samenwolle, die zwar nicht spinnbar, doch vorzüglich zur Füllung von Polstern, Kissen und dergl. geeignet ist. Die Samen sind ölreich, mehrere haben einen angenehmen Geschmack und werden als Nahrungsmittel benutzt. Der Bast liefert gute Fasern, das Holz ist zu Bauten unbrauchbar. Die Wolle verschiedener *Chorisia*-Arten bildet einen Handelsartikel der Waldbewohner. In den frischen, reifen Samen von *Chorisia speciosa* fand der Verfasser: Wasser 3,0 %, Weichharz 0,453 %, Harzsäure 8,1 %, fettes Oel 13,933 %, Stärkemehl 9,0 %, Eiweisssubstanz 6,9 %, Amorph. Bitterstoff 0,083 %, Schleim, Extract etc. 9,258 %, Asche 6,0 %. Das fette Oel ist gelb, durchsichtig, geruchlos, von mildem Fettgeschmack. Bei +25 ° C. erstarrt es zur Consistenz des Gänseschmalzes. Specifisches Gewicht = 0,996. — Alten Bäumen entquillt bei Beschädigung der Rinde ein Gummi, welches lufttrocken Wasser 22,61 %, fettes Oel 0,21 %, Harzsäure 0,6 %, Gerbsäure 1,04 %, Paraarabin 70,885 %, Asche 4,643 % enthält. In der Asche sind 20,1 % Kalk vorhanden. Die abgehauenen Stämme von Chorisia speciosa, wie auch diejenigen von *Jaracatia dodecaphylla* DC. dienen zur Zucht eines Fettlieferanten. Das Mark vermodert in kurzer Zeit, und es entwickeln sich darin in grosser Menge fingerdicke und lange weisse Larven eines Käfers, wahrscheinlich einer Caliandra-Art, welche sehr fettreich sind und in Wasser gekocht ein durchsichtiges, farbloses Oel liefern, das als Ersatz von Fett dient. Die Larven, in Asche geröstet, gelten als Leckerbissen. Von den *Ceiba*-Arten ist *Ceiba samauma* Schumann durch ihre Riesengrösse ausgezeichnet. Der Stamm hat grosse bretterartige Wurzelausläufer, welche ein Convolut von Einbuchtungen und Fächern bilden, die schräg um ihren gemeinsamen Mittelpunkt aufsteigen, erst bei 6 m Höhe verlaufen sie in den vollkommen runden, 1,5 m Durchmesser haltenden Stamm, welcher dann noch bis zur hohen umfangreichen Krone 12 bis 20 m hoch ist. Die Wurzelbretter haben nach Barbosa Rodriques am Baume einen Umfang, welcher kaum von 20 Menschen umspannt werden kann. Die Fächer, mit einem Dache von Zweigen versehen, haben Platz von 10 Wohnungen und auf dem Dache Sitzplatz für 30 Personen. Der Baum giebt reichlich Gummi, das aber nicht in den Handel gebracht wird. Von *Ceiba riviera* Schum. findet ein dem Stamme bei Verwundungen entquellendes harziges Secret, mit Wachs zu Pflaster gekocht, vom Volke Anwendung als Pflaster bei Nabelbrüchen. Das Dekokt der Wurzelrinde von *Ceiba pubiflora* Schumann gilt beim Volke als Heilmittel bei Amenorrhöe und Syphilis. Aus dem Holze verschiedener Bombax-Arten fertigen die Eingeborenen Löffel und sonstige Küchengeräte an. Die gerösteten Samen von *Bombax globosum*

Aubl. sind eine wohlschmeckende Speise. *Bombax marginatum* Schumann wird wegen der Samenwolle, sowie auch als Zierstrauch cultivirt. Von *Bombax cyathophorum* Schumann wurden die Samen untersucht. Sie enthalten in frischem, reifem Zustande 30,732 % Wasser und geben 6,504 % Asche. Ausserdem wurden 16,586 % eines weissgelblichen Fettes gefunden, das bei 34° C. flüssig wird. Es hat bei + 25° C. das specifische Gewicht 0,8644 und giebt mit rauchender Salpetersäure eine anfänglich grasgrüne, dann mattgrüne Färbung; nach 12stündiger Einwirkung der rauchenden Salpetersäure entsteht eine weisse, feste Masse. Harzsäure wurden 9,48 %, Stärke 3,184 %, Proteïnsubstanzen 1,65 %, Extract 13,772 % gefunden. Das Wurzelholz von *Bombax campestris* Schumann giebt beim Maceriren mit Wasser einen dicken Schleim, der bei Gonorrhöe getrunken wird. Die entschälten Samen von *Bombax aquaticum* K. Schumann schmecken angenehm nuss- und kastanienähnlich. Sie dienen den Indianern zur Nahrung. Gekocht platzen sie wie Kartoffeln. Stärker geröstet, gepulvert und mit Milch gekocht, geben sie ein cacaoähnliches, wohlschmeckendes Getränk. In den frischen, unentschälten und entschälten Samen wurden gefunden:

	mit Schale	entschält
Wasser	14,320 %	19,802 %
Fettes Oel	25,265 „	39,114 „
Rother Farbstoff, Harzsäure	0,643 „	0,485 „
Glucose	0,919 „	0,876 „
Stärke	5,780 „	6,092 „
Eiweissstoffe	10,492 „	13,333 „
Extract, Schleim	15,058 „	16,026 „
Asche	7,500 „	6,000 „

Stickstoff in Trockensubstanz nach Untersuchungen von Geuther = 2,1 %.

Der Verfasser hält die Anpflanzung dieses nützlichen Baumes in den deutsch-afrikanischen Colonien für empfehlenswerth. Die Samen von *Bombax insigne* K. Schumann, welche die die Grösse einer Kastanie haben, werden roh und geröstet genossen. *Canavillesia arborea* Schuhmann fällt wie *Ceiba samauma* durch ihre riesenhafte Grösse auf. Der bis 20 m hohe Stamm ist unten bis zu 4 m schlank, dann zu einer etwa 3 m langen, in der Mitte 5 m Durchmesser haltenden Tonne angeschwollen, um schliesslich wieder walzenrund zur lichten, sparsam und weit verzweigten Krone emporzusteigen. Die gerösteten Samen sind wohlschmeckend. Der ausgepresste Saft der reifen Früchte von *Guariba turbinata* Poir. wird zu Umschlägen bei Augenentzündungen angewandt. Von der ausschliesslich in den Tropen vorkommenden Familie der Olacaceae werden in Brasilien 11 Gattungen mit 43 Arten gefunden, von denen nur 7 Arten vom Volke benutzt werden. — *Ximenia americana* L., ein 5—8 m hoher Baum, liefert eine der Pflaume ähnliche Steinfrucht, deren Kern mandelartig schmeckt und roh oder auch als Confect zum Ersatz der Mandel genossen wird. Dekokt und Tinctur der Samenschale gelten als Tonikum.

— Das Infusum der Blätter von *Ximenia coriacea* Engl. wurde in Pernambuco in der Choleraepidemie 1856 von den Aerzten als Getränk verordnet. *Heisteria brasiliensis* Engl., ein prachtvoller Baum mit glänzenden, glatten, länglich zugespitzten Blättern, die angenehm aromatisch riechen und deren Infusum als Adjuvans bei Typhus gegeben wird; sie wirken als Karminativum. *Liriosma ovata* Miers soll die Stammpflanze der Muyrapuama-Wurzel sein. Muyra, richtiger Puyra, bedeutet Halsschmuck, apuam und puam — rundlich. Rebourgeon hat einen Bericht über die arzneiliche Wirkung der Pflanze veröffentlicht, in dem sie als *Acanthea virilis* Acanthaceae, bezeichnet wird, ohne botanische Beschreibung. Kleesattel hat die Pflanze pharmakognostisch untersucht. — Die Wurzeln sind 30—52 cm lang, noch mit 10—20 cm langen Stämmchen. Der Wurzelstock bildet ein glattes, 3—5 cm breites Knie, in den Stamm übergehend. Die Wurzeln sind rundlich, nach und nach in einer strohhalmdicken Spitze endend. In Zwischenräumen von 6—8 cm befinden sich kreuzweis gegenüberstehende Wurzelausläuferreste, welche abgeschnitten sind. Die senkrechten Pfahlwurzeln haben am Wurzelstock 80—120 mm Durchmesser, aussen eine bräunliche, innen weissgelbliche, papierdünne Rinde, sind geruchlos, von eigenthümlichem, schwach styptischem Geschmacke. Der feste, sehr zähe Holzkörper ist weisslich und besitzt einen kaum bemerkbaren aromatischen Geruch und sehr schwach gewürzhaften Geschmack. Das Stämmchen ist rund, hat oberhalb des Wurzelstocks 15 mm Durchmesser, papierdünne, graugrünliche Rinde, welche geruchlos ist und wie die Wurzelrinde schmeckt. Der faserige, zähe Holzkörper hat einen nur schwachen Geruch und Geschmack. Aus der wässerigen sauren Lösung des alkoholischen Extractes wurde durch Ausschütteln mit Petroleumäther nach dem Alkalischmachen ein krystallinischer Körper, Muyrapuamin, in einer Menge von 0,055 % der lufttrockenen Wurzel gewonnen. Derselbe ist in kaltem Wasser unlöslich, leicht löslich in Aether, löslich in Alkohol und säurehaltigem Wasser. Ferner wurde ein amorpher Bitterstoff (0,475 %) aus der Wurzel isolirt, der ein gelbliches, in Methylalkohol, Aethylalkohol, Amylalkohol, Aceton und Wasser lösliches Pulver bildet. Einen Gerbstoff, der von Rebourgeon gefunden worden war, konnte der Verfasser nicht nachweisen. Ausserdem enthielt die Wurzel Fett (0,38 %), α-Harzsäure (0,605 %) und β-Harzsäure (0,723 %). — Wurzel und Stamm werden im Dekokt als Aphrodisiacum benutzt. Nach Untersuchungen von Goll wirkt die Muyrapuama als Tonicum auf das Central-Nervensystem. In Brasilien ist die Wurzel officinell. Das Dekokt (15:240) wird esslöffelweise bei Ruhr, Menstrualkolik etc. gegeben, die Tinctur (1:5) wird auch äusserlich bei Lähmungen und gegen Rheumatismus verwendet; innerlich als Aphrodisiacum. Zur Bereitung des vielfach von Aerzten verordneten Fluidextractes muss Alkohol vom specif. Gew. 0,847 verwendet werden. Vinum Muyrapuama wird durch Auflösen von 4 g trockenen alkoholischen Extracts in 25 g

Alkohol (von 90 %) und Zusatz von 925 g Portwein bereitet. Die Rinde von *Tetrastylidium Engleri* Schwacke, einem Urwaldbaume von 10—15 m Höhe, wird als Heilmittel gegen Diarrhöe benutzt. Die Samen des Baumes enthalten 15,97 % eines dickflüssigen, transparenten, hellbraunen, geruchlosen, ekelhaft schmeckenden, fetten Oeles vom specif. Gew. 0,973 bei 20°. Die Abkochung der Sägespäne des Holzes und der Zweige dienen mit Eisenvitriol zum Schwarzfärben baumwollener Zeuge. Die Blätter von *Agonandra brasiliensis* Miers, einem kleinen Baume (Steppenknoblauchbaum), werden zu Bädern bei Rheumatismus, mit Mandiocamehl als Umschlag bei Panaritium verwendet. Aus der Familie der Marcgraviaceae liefert *Marcgravia myriostigma* Prin. et Planch. in der Wurzel ein Diureticum. Die Rinde von *Souroubea guianensis* Aubl., zu derselben Familie gehörig, wird gegen Syphilis angewandt. Der Blüthenthee von *Pontederia cordifolia* Mart., Pontederiaceae, wirkt harntreibend, das Dekokt der Blätter wird zu Waschungen bei Flechten benutzt. Die Blätter von *Sambucus australis* Cham. et. Schlecht., Caprifoliaceae, sind ein beliebtes Volksmittel und werden in Form des Dekokts bei unterdrückter Transpiration, bei Rheumatismus und als harntreibendes Mittel genommen. Der ausgepresste Saft der Blätter dient als Abführmittel. Bei Hämorrhoidalbeschwerden werden die Blätter täglich als Gemüse genossen. Die fleischige, weissgelbliche Wurzel von *Aciarpha spathulata* R. Br. aus der Familie der Calyceraceae hält man für ein Aphrodisiacum. Das Dekokt der Blätter von *Kallstroemia tribuloides* Wght. et Arn., Zygophyllaceae, wird äusserlich bei Ekzem verwendet. Von den Pittosporaceae ist *Pittosporum coriaceum* Ait., ein schöner, immergrüner Baum, seit 1840 in Brasilien eingeführt. Die Früchte derselben bilden Trauben von der Grösse einer Kirsche, unter der Kapselhülle ein fleischiges, dunkelrothes Mesokarp enthaltend, das die kleinen hellrothen Samen einhüllt. Die Kapselhülle enthält (zu 0,173 %) ein Glycosid, Pittosporin, das durch Extraction der frischen Kapselhülle mit Alkohol gewonnen werden kann. Es ist geruch- und geschmacklos, in Chloroform, Aether, Essigäther, Methyl- und Aethylalkohol sowie in siedendem Wasser löslich. *Hydrolea spinosa* L., eine strauchartige, rauhhaarige, dornige Pflanze aus der Familie der Hydrophyllaceae, liefert im Dekokt ihrer bitter schmeckenden Blätter ein Tonikum. Die gleiche Wirkung sollen die Rinde von *Belangera tomentosa* Camb., einem Baume von 10—16 m Höhe und 1—1½ m Umfang aus der Familie der Cunoniaceae, ausüben. Die Rinde des baumartigen Strauches *Weinmannia hirta* Swatz, zu der gleichen Familie gehörig, ist ein stark wirkendes Adstringens, die Blätter sind dem Pflanzer ein beliebtes Wundmittel, besonders für die durch Druck verursachten Wunden der Reit- und Lastthiere. Aus der Familie der Crassulaceae werden *Kalanchoe brasiliensis* Camb. und *Bryophyllum calcynum* Salisb. beschrieben. Erstere Pflanze ist perennirend und gedeiht selbst auf Dächern und in Dachrinnen wie Sempervivum Tectorum. Sie

ist ein vielfach benutztes Volksmittel. Die frischen Blätter, mit gleichen Theilen Wasser angestossen und ausgepresst, liefern ein diuretisch wirkendes Getränk, welches bei gelbem Fieber, Gelbsucht und Leberaffectionen angewendet wird; mit Mandiocamehl angestossen, werden die Blätter als Kataplasma bei entzündeten Wunden, Furunkeln und dergl. benutzt. Das Dekokt der Blätter heilt lymphatische Geschwülste. — Die Fiederblätter von *Bryophyllum* lindern die Schmerzen und erweichen die Hornhaut von Hühneraugen. Der ausgepresste Blattsaft giebt mit Wasser ein kühlendes, erweichendes und schmerzstillendes Getränk. Das Dekokt dient zu Umschlägen bei Verwundungen, die gestossenen Blätter werden gegen Abscesse, mit Oel gekocht, zu Einreibungen bei Kolik angewandt. Aus dem alkoholischen Blätterextract wurde in sehr geringer Menge ein krystallinischer organischer Körper (Bryophyllin) gewonnen. Ausserdem wurden in den frischen Blättern gefunden: Weichharz 0,3 %, α-Harzsäure 0,5 %, β-Harzsäure 1,0 %, freie Aepfelsäure 0,295 %, Magnesiummalat 0,078 %, Pflanzenschleim 3,08 %. Gerbsäure war nicht vorhanden; die Asche enthielt viel Kalk und Magnesia. Aus der Familie der Saxifragaceae findet *Escallonia chlorophylla* Cham. et Schlecht. arzneiliche Anwendung. Die Pflanze stellt einen Strauch vor, mit aufrechten, dicht beblätterten Zweigen, sitzenden, lanzettlich-verkehrteiförmigen, drüsig gezähnten, graufilzigen Blättern und Blüthenrispen mit weissen, später purpurrothen Blumenkronen. Die Blätter und die Rinde besitzen einen unangenehmen Geruch, die Blüthen sind geruchlos. Das Dekokt der Blätter, Rinde und Zweige wird äusserlich als Wundheilmittel angewandt. Die schwach gerösteten Blätter von *Dichapetalum odoratum* Baill., Dichapetalaceae, dienen als Ersatz für indischen Thee. *Tapura amazonica* Poepp. et. Endl., aus der gleichen Familie, liefert in ihren beblätterten Zweigen den Indianern ein Fischgift. Von Plumbaginaceae wird *Plumbago scandens* L. vielfach in den Gärten cultivirt. Der ausgepresste Saft der Blätter dieses über meterhohen Halbstrauches gilt in Gaben von 20 bis 40 Tropfen als auflösendes, gelinde abführendes Mittel und wird bei Darmkatarrh im Klystier angewandt; auch als Gegengift bei Schlangenbiss findet der Blättersaft Verwendung. Die Wurzel wirkt brechenerregend, in grösserer Dosis toxisch. Aus dem alkoholischem Wurzelextract wurde ein krystallinischer Körper gewonnen, der mit dem von Husemann beschriebenen Plumbagin identisch war. Ausserdem wurden aus der Wurzel isolirt: α-Harzsäure (3,012 %) und β-Harzsäure (0,128 %). Aus den Blättern wurde eine vom Plumbagin verschiedene krystallinische Substanz gewonnen, ausserdem Fett (0,352 %), Weichharz (0,31 %), und Harzsäure (2,175 %). Gerbsäure ist in den Blättern nicht enthalten. Von *Statice brasiliensis* Boiss., zu der gleichen Familie gehörig, gilt die Wurzel als Diureticum. Die Tinctur findet als *Statice maritima* in der Homöopathie Anwendung. Von Plantaginaceae ist *Plantago Guilleminiana* Decaisne eine viel gebrauchte Arzneipflanze. Das Destillat

der Blätter ist officinell als Augenwasser, der ausgepresste Blättersaft (einen Esslöffel voll zu einer halben Flasche Wasser) dient zu Waschungen bei Conjunctivitis, das Infusum (30:600) als Gurgelwasser bei Angina, Wunden im Munde u. dergl., in doppelter Dosis zu Einspritzungen bei Blenorrhöe und zu Waschungen. Die Tinctur, aus der frischen Pflanze (mit Wurzel) mit 90%igen Alkohol bereitet, wird bei Wechselfieber (8—12 Tropfen) gegeben und wird in der Homöopathie geschätzt. Durch Ausschütteln mit Chloroform lässt sich aus der Pflanze ein amorpher Bitterstoff isoliren. Kumarin wurde aus den frischen Blättern in einer Menge von 0,004% gewonnen. Das Infusum der Blätter von *Trigonia crotonoides* Camb., Trigoniaceae, wird tassenweise bei Blutflüssen genommen, als Einspritzung bei Leukorrhöe. Von Caryophyllaceae liefert *Drymaria cordata* Willd. im ausgepressten Blättersaft ein Heilmittel gegen Leberaffectionen; die durch Anstossen der frischen Pflanze mit gleichen Theilen Zuckerbranntwein und Auspressen gewonnene Flüssigkeit wird esslöffelweise gegen Wechselfieber genommen. Das Dekokt von *Acanthonychia ramosissima* Rohrb. ist ein Heilmittel bei Kolik der Pferde und Maulthiere. Aus der Familie der Eriocaulaceae liefern *Paepalanthus speciosus* Kcke. und *P. Dupayta* Mart. einen harntreibenden Thee. Die Wurzeln von *Eriocaulon Kunthii* Kcke. und *E. Sellowianum* Kcke. werden vom Volke als Blutreinigungsthee benutzt.

Ueber die wichtigsten histologischen Merkmale der Rindenpulver von Coto, Paracoto, Wintera und Canella lieferte eine Arbeit von Schneider einen werthvollen Beitrag. Beschreibungen dieser ganzen Drogen finden sich mit Ausnahme von Cortex Paracoto zwar auch in vorzüglicher und eingehendster Weise in Vogl's „Pharmakognosie", doch ist wohl kaum bis jetzt eine zusammenfassende Vergleichung dieser vier Rinden erschienen, wesshalb die Aufzählung der charakteristischen Merkmale dieser zum Theil einander recht ähnlichen Drogen sicherlich von allgemeinem Interesse ist: Als Hauptunterschied zwischen Cortex Coto und Paracoto werden die nur bei ersterer vorhandenen runden Oeltropfen, die sich zahlreich in Parenchymzellen finden, angegeben. Als weiteres Mittel zur Unterscheidung von Coto und Paracoto wird das Verhalten dieser beiden Rinden zu concentrirter oder 40%iger Salpetersäure angegeben: Je eine kleine Menge der beiden Pulver auf einem Objectträger mit 1 oder 2 Tropfen dieser Säure benetzt, lässt bei Coto eine tiefrothe Farbe erkennen, während Paracoto zuerst gelblich wird, welche Färbung schliesslich in ein schmutziges Gelbgrün übergeht. Auch die Wintersrinde besitzt keine Oeltropfen und im Gegensatze zu Cortex Paracoto auch keine weiten Steinzellen, sondern entweder isodiametrische oder sehr verlängerte Sklerenchymzellen. Cortex Canellae albae kann, auch pulverisirt, zu Verwechslungen wohl kaum Anlass geben, da sie eine bedeutend hellere Farbe, sowie zahlreiche, breite, gelbe Harzmassen und viele Calciumoxalatkrystalle besitzt. Es verdienen vorstehende

Angaben um so mehr Beachtung, da für Cortex Coto sehr häufig die minderwerthigere Cortex Paracoto substituirt werden soll[1]).

Nach Caesar u. Loretz[2]) fehlt echte *Cotorinde* im Handel zur Zeit vollständig, die vorhandenen Rinden sind Para-Cotorinde. Da diese Rindensorten, welche beide aus Bolivia stammen, sowohl makroskopisch, wie mikroskopisch nicht zu unterscheiden sind, so erfordert der Identitätsnachweis, das Rindenpulver mit Aether zu extrahiren, diesen zu verdunsten, den so erhaltenen Körper durch Umkrystallisiren in Alkohol zu reinigen und dann die Salpetersäure-Reaction auszuführen. Cotoïn giebt dann eine blutrothe, Para-Cotoïn eine erst gelbe, dann grünliche Färbung. Da aber beide Drogen genau dieselbe Anwendung finden und die daraus hergestellten Alkaloïde ebenfalls genau denselben Zwecken dienen, so kann die echte aus Bolivia stammende Para-Rinde, wie solche zu mässigen Preisen im Handel zu haben ist, sehr wohl als Ersatz dienen.

Ueber Frangula, Sagrada und Rhabarber hat E. Aweng[3]) seine Arbeiten fortgesetzt. Er geht zurück auf die Versuche von Dragendorff und Kubly, die nachwiesen, dass der wirksame Bestandtheil ein wasserlösliches Glycosid sei, und giebt ein neues Verfahren an, die von ihm schon früher als Frangulasäure und Emodinglycosid bezeichneten wirksamen Körper ohne besondere Schwierigkeiten zu isoliren. Als Grund für die Mangelhaftigkeit der obenerwähnten Versuche erkannte er Folgendes: Erstens ist der grösste Teil dieser leichtlöslichen Glycoside in starkem Alkohol löslich, und zweitens muss eine andere Reinigungsmethode (Vermeidung von Mineralsäuren zur Fällung) angewandt werden, durch welche die quantitativ vorherrschenden Glycoside vor Spaltungen geschützt sind. Diesen Forderungen suchte Aweng folgendermaassen gerecht zu werden: Die mit kochendem Wasser übergossene Droge wird nach einigen Stunden abgepresst, die Colatur durch Zusatz von gleichen Theilen 95 %ig. Alkohol von den indifferenten Stoffen befreit und das Filtrat zu einem Extract eingedampft, das dem halben Gewicht der in Arbeit genommenen Menge der Droge gleichkommt. Nach dem Erkalten werden 80 % starken Alkohols zugesetzt, durch den die Frangulasäure zuerst als schmierige Masse sich abscheidet; nach mehrtägigem Stehen wird dieselbe pulverförmig und kann leicht abfiltrirt werden. Das Filtrat enthält eine Verbindung der Frangulasäure mit einem Körper, den Aweng früher schon mit Pseudofrangulin bezeichnet hatte. Die auf dem Filter befindliche Frangulasäure wird durch Waschen mit absolutem Alkohol und nachher mit Aether gereinigt und über Schwefelsäure getrocknet. Sie ist ein leichtes, braungelbes Pulver, leicht löslich in Alkohol zu 50 %, schwer löslich in starkem Alkohol und in Wasser. Merk-

1) Americ. Pharm. Assoc. 1901, d. Pharm. Ztg. 1901, S. 1012.
2) Caesar u. Loretz, Halle; Geschäftsbericht 1901, Sept.
3) Apoth. Ztg. 1901, 257.

würdigerweise war die Säure vor dem Trocknen nicht nur leicht löslich in Wasser, sondern sogar hygroskopisch; Aweng vermuthet, dass diese Veränderung auf der Bildung eines inneren Anhydrids, eines Lactons beruht, sodass die Frangulasäure eine Oxysäure wäre. Wichtig ist auch, dass die abführende Wirkung derselben durch das Trocknen bestimmt abnimmt, während die Gegenwart von Pflanzensäuren, etwa Citronen- oder Weinsäure, schon in geringer Menge die Wirkung bedeutend fördert. Will man die Frangulasäure krystallisirt erhalten, so verwendet man am besten eine Lösung derselben in 60 %ig. Alkohol, überschichtet sie mit Aether und lässt einige Tage stehen. Frangulasäure in 50 %ig. Alkohol gelöst und mit Salzäure am Rückflusskühler gekocht, giebt einen Körper, der Fehling'sche Lösung reducirt, und ausserdem noch zwei Spaltungsproducte, wovon eines leicht löslich in Alkohol ist, das andere nicht. Beide Spaltungsproducte geben, wie die Fragulasäure selbst, die Rhamnetinreaction (mit Ammoniak gelbe Lösung), sind als Abführmittel aber vollständig unwirksam. Um nun das oben erwähnte Doppelglycosid zu gewinnen, das sich noch in der von der Frangulasäure abfiltrirten Lösung befindet, wird letztere zweckmässig mit Wasser verdünnt, und zur Trockniss eingedampft. Die Verdünnung mit Wasser geschieht deswegen, weil der starke Alkohol beim Erhitzen der Beständigkeit des Präparates schaden könnte. Das Doppelglycosid ist eine amorphe, rothe Extractmasse, sowohl in Wasser wie in absolutem Alkohol löslich. Wasserfreier Aether schnell zugesetzt, fällt es in kanariengelben Flocken wieder aus; überschichtet man aber die Alkohollösung vorsichtig mit dem Aether, so scheidet es sich als rothes, krystallinisches, sehr hygroskopisches Pulver langsam aus. Auf 100° erhitzt, wird das Doppelglycosid eine harte, zerreibbare Masse, die in Wasser unlöslich ist, deren alkoholische Lösung aber (im Gegensatz zum Pseudofrangulin) durch Aether gefällt wird. Es scheint also keine Zersetzung einzutreten. Mit Essigsäure lässt sich das Doppelglycosid in Frangulasäure und einen mit dem früher unter dem Namen Pseudofrangulin besprochenen identischen Körper zerlegen: derselbe ist ein in Alkalien mit blutrother Farbe lösliches Glycosid. Durch Zersetzung mit Salzsäure entsteht ein Körper, der Fehling'sche Lösung reducirt, und ein von Aweng mit Pseudoemodin schon früher bezeichnetes Präparat. Bei der Behandlung von *Sagrada* und *Rhabarber* nach dieser Methode erhält man ebenfalls leichtlösliche Glycoside, die sich bei der Hydrolyse ganz gleich verhalten. Bei Rhabarber hat das Doppelglycosid die Eigenthümlichkeit, dass es durch Leimlösung aus dem Infus vollständig gefällt wird; dasjenige von Sagrada scheint noch mit einem Bitterstoff verbunden zu sein. Es sind aber auch noch in Wasser schwer lösliche Glycoside und Spaltungsproducte in den genannten Drogen enthalten, die auch zum Theil abführend wirken. Dieselben lassen sich zum Theil mit Benzol, zum Theil mit Alkohol, schliesslich auch durch Behandlung mit Aether-Alkohol gewinnen. Aber auch diese Aus-

züge verhalten sich bei allen drei Drogen gleich. — Zur *Werthbestimmung* der Drogen schlägt Aweng folgenden Gang vor: 10 g der grobgepulverten Droge werden mit 10 cc Salmiakgeist, 90 cc Wasser und 100 cc Alkohol von 95% in verschlossener Flasche unter öfterem Umschütteln drei Tage macerirt, hierauf abfiltrirt. 150 cc des Filtrates (entsprechend 7,5 g Droge) werden auf dem Wasserbade zum dünnen Extract eingedampft, mit Wasser wieder aufgenommen, heiss auf dem Wasserbade mit Essigsäure schwach angesäuert, auf 150 cc mit Wasser aufgefüllt und 12 Stunden stehen gelassen. Die ausgeschiedenen secundären Körper werden nun abfiltrirt und 100 cc des Filtrats (entsprechend 5 g Droge) zur Bestimmung der leichtlöslichen Glycoside reservirt. — Die secundären Körper werden auf dem Filter mit kaltem Wasser ausgewaschen, bis dasselbe farblos abläuft, getrocknet und zerrieben. Sie werden nun im Soxhlet'schen Apparat zuerst mit Benzol erschöpft, dann mit Alkohol von 90%; die mit Benzol extrahirten Körper wirken abführend, sie dürften grösstentheils aus Emodin und Chrysophansäure bestehen. Die alkoholische Colatur wird mit dem doppelten Volumen Aether gemischt, wodurch ein in Alkalien mit gelber Farbe löslicher Körper gefällt wird, wahrscheinlich ein Spaltungsproduct der Frangulasäure. Es bleibt noch ein Körper zurück, der vom Alkohol nicht aufgenommen wird und sich in Ammoniak mit gelber Farbe löst, wahrscheinlich das zweite Spaltungsproduct der Frangulasäure. Die in Aether-Alkohol löslichen Körper entsprechen dem Pseudofrangulin, wohl mit etwas Pseudoemodin, sie wirken ebenfalls abführend. Da die in Benzol löslichen Körper auch in Aether löslich sind, so würde es eigentlich genügen, die secundären Körper auf dem Filter im Soxhlet'schen Apparat mit Alkohol zu erschöpfen und die alkoholische Lösung mit dem doppelten Volumen Aether zu fällen, sämmtliche in Aether-Alkohol lösliche Körper können als wirksam gelten. — Die wässerige Lösung der primären Glycoside (100 cc entsprechend 5 g Droge) werden auf dem Wasserbade bis auf 15 cc eingedampft und mit 85 cc 95%ig. Alkohol gemischt; die abgeschiedene Frangulasäure wird abfiltrirt und auf dem Filter mit Wasser aufgenommen, das alkoholische Filtrat enthält das Doppelglycosid. Beide Lösungen werden auf dem Wasserbade eingedampft, der Rückstand im Trockenschranke bei 100° solange getrocknet, bis er nach dem Erkalten sich zerreiben lässt und schliesslich gewogen. Das Doppelglycosid als Hauptvertreter der wirksamen Bestandtheile ist je nach seiner Menge für den Werth der Droge bestimmend. Bei Sagrada ist es bisher leider noch nicht gelungen, ohne Spaltung des Glycosides den lästigen Bitterstoff zu entfernen; zur Darstellung des Doppelglycosides im Grossen dürfte sich daher vor allem die billige Frangularinde eignen.

Kautschuk liefernde Pflanzen aus dem Gebiete des Amazonenstromes. Die grosse Bedeutung, welche in Folge des von Jahr zu Jahr sich steigernden Kautschukverbrauchs die Cultur von Kaut-

schukbäumen für sämmtliche Colonialmächte bietet, legt natürlich den Wunsch nahe, über die betreffenden Stammpflanzen möglichst authentische Mittheilungen zu erhalten. Die Arten der Gattung Hevea, welche guten oder besten Kautschuk liefern, genau festzustellen, sie von den minderwerthigen oder untauglichen zu unterscheiden, die Lebensbedingungen der Bäume recht eingehend zu studiren, die Methoden der Kautschukgewinnung kennen zu lernen, alle diese Punkte schienen deshalb ein geeignetes Ziel für eine Expedion nach den rechtsseitigen Tributären des Amazonenstromes, die denn auch auf Anregung von K. Schumann unter Führung von E. Ule in's Werk gesetzt worden ist. Seinem ersten Bericht, welcher sich in der Hauptsache auf das Flussgebiet des Juruá bezieht, sind die folgenden orientirenden Angaben entnommen: Hevea brasiliensis (Seringeira boa da vargem) ist in der besuchten Gegend und überhaupt an allen unteren Flussläufen der hauptsächlich und den besten Kautschuk liefernde Baum. Er kommt nur im Ueberschwemmungsgebiet (vargem) vor und wird auf dem festen Lande (terra firme) durch andere Heveaarten ersetzt. — Hevea Spruceana (Seringeira barriguda) wächst ebenfalls im Ueberschwemmungsgebiet, aber in mehr offenen, parkartigen Geländen. Beim Anschlagen fliesst hier aus dem Stamme zunächst ein wässeriger Saft und dann erst die Milch, die sich nicht räuchern (defumar) lässt und ein sehr minderwerthiges Product liefert. Allein wird Hevea Spruceana wohl kaum benutzt, wo sie aber mit der Hevea brasiliensis zusammensteht, wird sie oft mit angeschnitten und ihre Milch mit der echten vermischt. Solche Mischungen ergeben aber einen schlechten Kautschuk, die sogenannte borracha podre. — Hevea sp. (Itauba com casca vermelha) wächst nur auf dem das Ueberschwemmungsgebiet begleitenden festen Lande. Wenn die Milch nicht vermischt wird, so liefert sie einen guten, brauchbaren Kautschuk, der allerdings nur zur zweiten Qualität gerechnet werden kann. Auf diese Hevea glaubt Ule besonders aufmerksam machen zu müssen, weil die für den Anbau nöthigen Bedingungen für eine Festlandspflanze auf überschwemmungsfreiem Boden leichter gewährt werden können. — Hevea n. sp. (Orelha da onça) kommt ebenfalls auf der Terra firme vor und liefert auch nur ein minderwerthiges Product. — Sapium sp. (Seringeirana com casca preta). Die Bäume aus dieser Euphorbiaceengattung sind erst in jüngerer Zeit mit zur Kautschukbereitung herangezogen worden. Sie scheint vorzugsweise im Ueberschwemmungsgebiet (vargem) zu wachsen. Da die Milch allein geräuchert nur ein minderwerthiges Product liefert, wird sie meistens mit der Hevea brasiliensis gemischt. Ein zweites Sapium sp. (Seringeirana com casca branca) soll ein etwas weniger gutes Product liefern. Es kommt dann noch eine dritte Art von Sapium vor, welche häufig mit der echten Seringeirana verwechselt und Caramuri genannt wird. Ihre Milch ist nicht verwerthbar. — Castilloa? sp. (Kautschuk der Peruaner). Der Baum wächst auf der Terra firme und gehört dort zu den Riesen des brasilianischen

Urwaldes. Die Peruaner hauen den ganzen Baum um und ziehen auf einmal die ganze Milch heraus. Ein einziger Baum kann bis 30 kg Kautschuk ergeben. Durch diese gewaltsame Ernte werden aber die Kautschukbäumen mit der Zeit ausgerodet; dieser Enderfolg ist zumeist im peruanischen Gebiet schon erreicht. — Plantagenbau von Kautschukbäumen wird in den erwähnten Gebieten nicht betrieben. Allerdings werden in der primitivsten Weise in verschiedenen Seringaes (Kautschukwäldern) junge Bäume in den Wald gepflanzt; über die Ergebnisse solcher Anpflanzungen fehlt es aber noch an Erfahrung. Möglicherweise lassen sich in den deutschen Colonien von Neu-Guinea und Kamerun Waldgebiete auffinden, wo man schmale Lichtungen in den Wald schlägt und daselbst Heveaarten anpflanzt und unter Schutz aufwachsen lässt [1]).

Ueber die Stammpflanze des Donde-Kautschuks und ihre practische Bedeutung erstattete Walther Busse [2]) einen, besonders colonialwirthschaftlich interessanten Bericht an das kaiserl. Gouvernement von Deutsch-Ostafrika. Da bei dem stetig wachsenden Verbrauch von Kautschuk bei Deckung dieses Bedarfes die allmähliche Ausrottung von Kautschukpflanzen zu befürchten ist und nur durch Anwendung geeigneter Gegenmaassregeln vermieden werden kann, schlägt Verfasser als einzig sicher wirkende Maassnahme vor, die Anpflanzung von Kautschuk liefernden Gewächsen in grösserem Maassstabe zu betreiben. Der Grundstein für eine rationelle Kautschukcultur in unseren Colonien wurde nun durch die Anlage einer Versuchsfarm für Kautschukpflanzen im Dondelande, dem Mittelpunkte eines der wichtigsten Kautschukgebiete von Deutsch-Ostafrika, schon gelegt. Neben der hauptsächlichen Cultur von Manihot Glaziovii — es ist bis jetzt ein Gelände von ca 3000 ha hierfür vorgesehen — werden dort noch Versuche mit einer westafrikanischen Kautschukpflanze, Landolphia Heudelotti, angestellt, deren Ergebniss noch abzuwarten ist, doch glaubt Busse, dass sich der Cultur dieser letzteren Pflanze wegen ihrer besonderen Ansprüche an Boden und Luftfeuchtigkeit grössere Schwierigkeiten in den Weg stellen werden. Er regt desshalb an, zu Culturversuchen eine andere, strauchartige Landolphiaart, die von ihm Landolphia dondoensis genannte Stammpflanze des viel gerühmten Dondekautschuks zu verwenden, und scheint sie ihm durch ihre vollkommene Anpassung an die natürlichen Vegetationsbedingungen jener Gegend, sowie durch ihre mässigen Ansprüche an die Güte des Bodens, an Beschattung und Feuchtigkeit für Anbauversuche besonders geeignet zu sein. Da sie sehr grosse Aehnlichkeit mit der dort ebenfalls vorkommenden Landolphia parvifolia K. Sch., die jedoch keinen brauchbaren Kautschuk liefert, besitzt, giebt Verfasser eine genaue botanische Beschreibung beider Pflanzen.

---

1) Notizbl. des Berl. Botan. Gartens, 1901, No. 26, d. Pharm. Ztg. 1901, S. 629.

2) Sonderabdr. a. d. Tropenpflanzer 1901, No. 9, d. Pharm. Ztg. 1901, S. 849.

Einige Notizen über *Kautschuk und dessen Gewinnung in Südafrika* brachte G. F. Branch[1]). In Lagos wird Kautschuk von Fantumia elastica (früher Kickxia africana, von der man die Kautschuk liefernde Art getrennt hat) gewonnen. Zur Gewinnung des Kautschuks macht man spirale Einschnitte in den Stamm und lässt den Milchsaft entweder kalt oder nach Coliren durch Kochen (mitunter nach Zusatz von Alaun) coaguliren. Cearakautschuk ist in Natal mit Erfolg cultivirt, in Westafrika hat nur Gambia günstige Resultate geliefert. Der Anbau von Hevea- und Castilloaarten ist in Südafrika versucht, jedoch nur bei letzteren geglückt. In Gambia und Rhodesia finden sich die kautschukliefernden Klimmsträucher aus der Gattung Landolphia, deren Ausrottung bei der rohen Manier der Behandlung derselben zu erwarten steht, wenn nicht das Verbot der Gewinnung von Wurzelkautschuk allgemein wird. Die Hauptarten der Landolphien sind L. Petersiana, Senegalensis, lucida, tomentosa, ovariensis, Kirkii, Madagascariensis, Perieri und Watsoniana. Einzelne geben ganz vorzüglichen Kautschuk. Zum Coaguliren benutzt man Citronensaft; Erwärmen oder Zusatz von Kochsalz oder schwefelsaurem Natron geben kein Resultat. Das specifische Gewicht ist ausserordentlich leicht (0,912), leichter als das des Parakautschuks (0,920). Die Culturen von Hevea an der Goldküste und in Sierra Leone sind noch in zu frühem Stadium der Entwicklung, um die Prosperität des Unternehmens beurtheilen zu können.

Ueber eine neue Kautschuk liefernde Pflanze, die Synanthraea mexicana, wurde in der Revue scientifique[2]) berichtet. Die Synanthraea mexicana ist ein in Neu-Mexiko heimischer, etwa 1 m hoch werdender Strauch, der eine klebrige Masse enthält, die sich leicht vulcanisiren lässt. Zur Gewinnung des kautschukartigen Stoffes extrahirt man das zerkleinerte Holz und die Rinde mit Terpentinöl, Petroleumäther oder Aether und destillirt das Lösungsmittel ab.

Ueber Kautschuk sprach Schneider[3]) auf der Versammlung der Naturforscher und Aerzte in Hamburg unter Demonstration der verschiedenen Producte, unter Anderen eines mehrere Kilogramm schweren Blockes besten Para-Kautschuks und mehrerer Kilogramm Kautschukmilch, die sich seit dem Jahre 1899 durch Conservirung mit geringen Mengen Ammoniak und Kreosot sehr gut gehalten hatte. Eine Fällung mit Citronensäure ergab einen äusserst zähen und farblosen Kautschuk. Dann waren grosse Stammstücke der Kautschuk liefernden Pflanzen Landolphia Kirkii, Hevea, Kickxia elastica und Mimusops Balata, sowie getrocknete und in Alkohol aufbewahrte Zweige der ostafrikanischen Mascarenharia elastica vorhanden. In der darauffolgenden Discussion wurde von v. Reiche darauf hingewiesen, dass man bei der Heftpflasterbereitung nach dem Deutschen Arzneibuch das Abdunsten des zur Lösung des Kautschuk verwendeten Petroläthers oberhalb

1) Pharm. Journ. 1901 85, d. Pharm. Ztg. 1901, S. 149.
2) Rev. scientif. 1901, 26. Jan. 3) d. Chem. Ztg. 1901, 924.

80° C. vornehmen müsse, da man sonst ein schmieriges Präparat erhält.

Chemische Untersuchung der Blätter des Balatabaumes. Von C. Mannich[1]). Da man jetzt beginnt, Guttapercha aus Blättern herzustellen, erschien es angezeigt, auch die Blätter des Balatabaumes aus Venezuela und Guyana auf einen Gehalt an Balata zu untersuchen. Die dem Colonial-Wirthschaftlichen Komitee von Engelhard aus Venezuela zur Verfügung gestellten Blätter wurden fein zerschnitten und 15 Stunden lang mit Chloroform ausgezogen. Es wurden 10,7% eines schon bei 20° sehr weichen, aber nur wenig zähen Extracts erhalten. Zur Entfernung des Chlorophylls und der werthlosen Harze wurde das Extract längere Zeit mit Alkohol ausgezogen. Der darin unlösliche Theil betrug 5,1% der verwendeten Blätter und stellte eine helle, bröckelige Masse dar, die nur sehr wenig elastisch und gar nicht zähe ist, die werthvollen Eigenschaften der Balata also nicht besitzt.

Ueber aromatische Balsame und deren Ersatzmittel, von F. Evers[2]).

Ipoh-Pfeilgifte und ihre Herkunft. C. Hartwich und P. Geiger[3]) untersuchten fünfundzwanzig Muster von Pfeilgiften. Arsen und Antimon enthielt keines derselben. Bei der Untersuchung auf Pflanzengifte wurde auf Antiaris toxicaria mit Antiarin, Strychnos-Arten mit Strychnin und Brucin und auf Derris elliptica mit Derrid gefahndet. Hierzu diente folgendes Verfahren: Die zu prüfende Substanz wurde zwei bis drei Stunden am Rückflusskühler mit 1% Weinsäure enthaltendem Alkohol ausgekocht und nach dem Erkalten filtrirt. Das Filtrat wurde auf dem Wasserbade bis zur Syrupdicke eingedampft, mit destillirtem Wasser aufgenommen und nach dem Erkalten filtrirt; die so erhaltene weinsaure, wässerige Flüssigkeit wurde nach einer Vorprobe auf Alkaloïde mit Mayer'schem Reagens in einem Scheidetrichter mit Aether so lange ausgeschüttelt, als dieser etwas aufnahm. In den Aether gehen Derrid und Antiarin über; Derrid wird mit Schwefelsäure, der eine Spur Eisenchlorid zugesetzt ist, blutroth, mit concentrirter Salpetersäure gelbroth bis ziegelroth. Auf Zusatz von Wasser fällt ein rothgelber Niederschlag, der sich in Aether und Chloroform löst. Antiarin wird durch die eisenhaltige, concentrirte Schwefelsäure stark goldgelb und mit Schwefelsäure allein ebenfalls goldgelb gefärbt; nach einer Stunde tritt starke Fluorescenz auf. Eine wässerige Natriumpikratlösung wird in der Hitze braun durch Antiarin. Rohe Salzsäure färbt Antiarin bei Wasserbadtemperatur oliven- bis smaragdgrün; diese Farbe geht beim Schütteln mit Chloroform in dasselbe über. Für den Nachweis von Derrid ist die Reaction mit eisenhaltiger Schwefel-

1) Tropenpfl. 1901, S. 391, d. Apoth. Ztg. 1901, S. 577.
2) Pharm. Ztg. 1901, S. 1014.
3) Inauguraldissertation Zürich 1901; Archiv d. Pharm. 1901, 491.

säure, für Antiarin die mit reiner Schwefelsäure und mit Natriumpikrat am besten. Aus der wässerigen, weinsauren Flüssigkeit wird der Aether im Wasserbade verjagt und Natronlauge bis zur alkalischen Reaction zugesetzt. Die beiden Alkaloïde lassen sich dann in der üblichen Weise mit Aether ausschütteln. Brucin wird in bekannter Weise mit Salpetersäure, Strychnin mit vanadinsäurehaltiger Schwefelsäure nachgewiesen. Aus einigen Proben wurde bei dieser Untersuchung ein wachsartiger Körper mit Alkohol extrahirt, der in Wasser unlöslich war und mit Schwefelsäure allein, sowie auch mit Schwefelsäure und Cersulfat roth wurde. Dieser Körper wurde stets und nur dann gefunden, wenn Antiarin in einem Milchsaft zugegen war. Dieser Körper war dem Fluavil der Guttapercha sehr ähnlich, wenn er nicht damit identisch ist. Aber auch noch ein anderer Stoff wurde gefunden; die Auszüge mancher Pfeilgifte gaben nämlich, ohne dass später Brucin oder Strychnin nachgewiesen werden konnte, mit Alkaloïdreagentien Niederschläge. Die näheren Untersuchungen ergaben, dass dieser neue Körper im Antiarismilchsaft und auch in der Rinde enthalten war. Das Antiarin und das neue Alkaloïd, das den Namen Ipohin bekommen hat, stimmen in der Wirkung nicht überein; sicher aber ist das Ipohin an der Antiariswirkung betheiligt. Cloetta stellte durch Thierversuche fest, dass das neue Alkaloïd namentlich mit Rücksicht auf die Schnelligkeit des Eintrittes der Wirkung zu den heftigst wirkenden Substanzen zu zählen ist. Im Anschluss hieran sei noch eine kurze Charakteristik der zur Herstellung von Ipohgift gebräuchlichsten Pflanzentheile gegeben. Antiaris toxicaria Lesch. Die Epidermis der Rinde besteht aus flachen Zellen mit braunem Inhalt, die von oben gesehen rechteckig oder polygonal sind. Sie trägt einzellige, dickwandige, ziemlich lange Haare mit verdickten Wänden und erweiterter Basis. Unmittelbar an die Epidermis schliesst sich ein Hypoderm aus zwei Zelllagen, deren Zellen meist bis auf ein punktförmiges Lumen verdickt sind. An der Innenseite des Parenchyms der primären Rinde verläuft eine Collenchymschicht. An diese schliessen sich die einen lockeren Kreis bildenden primären Fasern, die verdickt und deutlich geschichtet sind. Die Verdickungsschichten sind unverholzt. Die secundäre Rinde war an dem vorliegenden Muster wenig entwickelt. In der ganzen Rinde kommen ungegliederte Milchröhren vor, sowie Oxalat, selten in Einzelkrystallen, häufiger in Drusen. — Derris elliptica Benth. Die Wurzel ist von einem Kork bedeckt, dessen Zellen mit braunem Farbstoff erfüllt sind. Dicht unter dem Kork liegt in der primären Rinde ein schmaler sklerotischer Ring, der ausschliesslich aus mässig verdickten Steinzellen besteht. Unmittelbar diesem angelagert erscheinen kleine Bündel primärer Fasern. Die secundäre Rinde zeigt regelmässige Anordnung der Baststrahlen aus tangentialen Gruppen stark verdickter Steinzellen und dünnwandigem Weichbast. Im Holz erkennt man grosse Gefässe, meist einzeln, selten zu zweien, reichliches Parenchym und stark verdickte Libriform-

fasern, die den Bastfasern der Rinde gleichen. Im Parenchym der Rinde finden sich, wie in den Markstrahlen, zahlreiche mit braunem Inhalt versehene Zellen und selten Einzelkrystalle von Oxalat. Die Markstrahlen, deren Zellen radial gestreckt und getüpfelt sind, erreichen eine Breite von acht Zellen, nach aussen verbreitern sie sich fächerförmig. Die Prüfung des Querschnittes mit concentrirter Salpetersäure zeigt, dass das Derrid seinen Sitz hauptsächlich in der Umgebung des sklerotischen Ringes und in den Markstrahlen hat. Die durch das Derrid verursachte orangerothe Färbung tritt im Holz viel schwächer auf. — Von Strychnosarten dient dazu hauptsächlich Strychnos Tieuté Leschenault; dieselbe enthält nach Pelletier und Caventou nur Strychnin. Ausserdem wird Strychnos lanceolaris Miq. verwendet, die nur Brucin enthält. Es kommen aber auch beide Alkaloïde zusammen in manchen Arten vor. Bei den näheren Untersuchungen hat sich herausgestellt, dass in der Rinde und im Kork das Strychnin vorkommt, junge Achsentheile ohne Kork enthalten auch kein Strychnin. Brucin fehlt im Kork, kommt aber sonst in der ganzen Rinde vor. Nun unterscheidet sich aber das Brucin dadurch vom Strychnin, dass es zwei Methoxylgruppen mehr besitzt und in dem lebenden Theil der Pflanze vorkommt. Es ist also anzunehmen, dass die Pflanze dem beim Zerfall des Eiweiss zuerst entstehenden Brucin noch zwei Methoxylgruppen entzieht und nun erst den Rest als Strychnin im Korke ablagert. Wiederholt fand sich auch das Strychnochromin, das mit concentrirter Schwefelsäure und Salpetersäure grün wird. Dieses findet sich ebenfalls ausschliesslich im Kork, scheint aber zu den anderen Alkaloïden in keiner Beziehung zu stehen, da es neben den anderen vorkommt, oder fehlt, oder schliesslich sich auch ganz allein findet.

Ueber die Wirkungen des Antiarins, der wirksamen Substanz des Ipoohgiftes, hat Hedbom[1]) mit besonders reinem Material Versuche angestellt. In qualitativer Beziehung wurden die bereits vorliegenden Angaben über die Wirkungsweise bestätigt; die Grösse der toxischen und der letalen Dosis wurde genau festgestellt. Die reine Substanz ist stärker wirksam als das Rohgift. Von letzterem verhielten sich zwei Muster bezüglich der Beeinflussung der Reflexerregbarkeit abweichend von einander, obgleich in beiden als wirksamer Bestandtheil nur Antiarin vorhanden war. Auch das Spaltungsproduct des Antiarins, das Antiarigenin, hatte, zwar in schwächerem Maasse, die gleiche für die Digitalisgruppe charakteristische Wirkung auf das Froschherz. Nebenher angestellte Versuche mit einem anderen seltenen Glycoside, dem Echusin, ergaben die gleichen Wirkungen auf den Nerven-Muskelapparat des Frosches, wie mit Antiarin, aber erst bei der vierfachen Dosis.

Verbreitung und Eigenschaften der Saponinsubstanzen. Aus einer Arbeit von Ludwig Weil[2]) (Beiträge zur Kenntniss der

1) d. Chem. Ztg. 1901, Rep. 141.
2) Inauguraldissertation Strassburg 1901; Ztschr. d. Allg. österr. Ap.-V. 1901, No. 33 u. 34.

Saponinsubstanzen und ihrer Verbreitung, Strassburg 1901, Singer) theilt Hanausek die wichtigsten Ergebnisse dieser neuen Untersuchungen über Verbreitung und Eigenschaften der Saponinsubstanzen mit. Als eine hervorragende Saponinpflanze wird an erster Stelle der Theestrauch, Camellia Thea Link, genannt. Die Samen sind es, die den grössten Gehalt an Saponin aufweisen. Nach genauer Angabe eines Verfahrens von Kobert zur Darstellung der Saponinkörper untersuchte Weil neben den Samen auch noch andere Theile der Theepflanze und gelangte dabei zu folgenden Resultaten: Im Theesamen sind zwei Glycoside vorhanden: Theesaponinsäure und Theesaponin $C_{18}H_{28}O_{10}$. Während nun die Fruchtschale nur wenig und die äussere und innere Samenschale (von Weil fälschlich Testa bezeichnet) kein Saponin enthält, lieferte der geschälte Samen 0,05 % Theesaponinsäure und je nach der Reife des Samens 9,8—10,5 % Theesaponin. Die Theestrauchwurzel enthält geringe Mengen Theesaponinsäure und 4 % Theesaponin, die Aeste 2,5 % Saponin und die Theeblätter gar keine Saponinsubstanz. Auch die Verbreitung des Coffeïns und des Theeöles zog Weil in den Bereich seiner Untersuchungen und fand im Samen 0,065 % und in der Wurzel 2,8 % Coffeïn, während der Stamm davon frei war, ferner 35 % Theeöl. Die Kotyledonen besitzen 40 % Stärke. Als weitere Saponinpflanzen werden angeführt die ebenfalls zu den Camelliaceen gehörenden Schima Noronhae Reinw. und Stewartia Pseudocamellia. Bei ersterer wurden Saponinsäure und Saponin in Rinden, Zweigen und Blättern, bei letzterer Saponin in Holz und Rinde gefunden. Auch die Samen der Rosskastanie enthalten bekanntlich Saponin (von der Zusammensetzung $C_{16}H_{24}O_{10}$), doch besitzen nach Weil nur die Kotyledonen in grösserer Menge (11 %) Saponin, während das Pericarp und die Samenschale als Hauptbestandtheil Kastaniengerbsäure führen. Zu den saponinreichsten Nutzpflanzen gehören die zahlreichen Arten der Gattung Sapindus (Fam. Sapindaceen), wie Sapindus trifoliatus L. und Sap. Mucorossi Gärtn. Aus dem Fruchtfleisch der letztgenannten Sapindusart gewann Weil 10 % eines Sapindus-Saponin $C_{17}H_{26}O_{10}$, die Samen liefern ein für die Seifen- und Kerzenindustrie sehr verwerthbares Fett. Eine Untersuchung der Früchte von Acacia concinna D. C. (Fam. Leguminosae) ergab das Vorhandensein von 5 %, die einer Varietät, Acacia concinna var. rugata Ham. nur 4 % eines Acacia-Saponins $C_{20}H_{32}O_{10}$. Das grünbraune Mesocarp der Steinfrüchte von Balanites Roseburghii Planchon (Fam. Zygophyllaceae) enthält ebenfalls ein Saponin $(C_{18}H_{28}O_{10})_{10}+H_2O$. Ebenso Illipe latifolia Engl. (= Bassia latifolia Roseb.) aus der Familie der Sapotaceen, aus deren Samen, neben der sog. Bassiabutter (48 %), Weil 9,5 % einer neuen, neutralen Saponinsubstanz von der Zusammensetzung $C_{17}H_{26}O_{10}$ isolirte. Schliesslich werden noch die 8 % eines Saponins $(C_{18}H_{28}O_{10})$ enthaltenden Samen von Barringtonia Vriesei T. et B. (Fam. Lecythydaceae) und die 1 % liefernde Rinde von Colubrina asiatica Brogn. und von Colubrina reclinata Rich. er-

wähnt, wogegen ebenfalls untersuchte Xanthoxylon- und Anonaarten, die ebenso wie das oben schon erwähnte Schima Noronhae Reinw. als Fischgifte Verwendung finden, sich frei von Saponin erwiesen. Auch bezüglich der Eigenschaften und Verwendbarkeit der dargestellten Glykoside werden eingehende Angaben gemacht. Besonders hervorgehoben wird, da von grossem praktischen Interesse, das Emulgirungsvermögen wässriger und weingeistiger Saponinlösungen gegenüber verschiedenen Körpern, sowie die Reinigungskraft und das Klebevermögen. So soll z. B. das Waschen von Baumwolle, Wolle, Seide, von Porcellan, Holz und Glas mit einer bestimmten Menge Saponin bessere Resultate liefern, als mit einer gleich grossen Seifenmenge. Besondere Berücksichtigung verdient ferner das bisher nicht bekannte Klebevermögen der Saponinkörper, bezüglich dessen Weil konstatirte, dass sich Papier, Holz, Kork, Stanniol u. s. w. mit concentrirten Saponinlösungen (1 : 2) leicht zusammenkleben lassen, dass eine Trennung unter gewöhnlichen Umständen nicht mehr möglich ist. Es ist dies nach Hanausek ein Charactericum für die colloïdale Eigenschaft der Saponinkörper, deren Fähigkeit, Kristalloïde in colloïdale Form zu bringen, Weil an der Salicylsäure, Borsäure und dem Acetanilid nachwies.

Ueber das Vorkommen von organischen Eisenverbindungen in den Pflanzen hat U. Suzuki[1]) interessante Untersuchungen angestellt, deren Ergebnisse dahin zusammengefasst werden können: Die Samen von Polygonum tinctorium und Indigofera tinctoria sind ausserordentlich reich an Eisen, ebenso ihre Blätter. Das Eisen existirt in diesen Pflanzen nicht als anorganisches Salz. Aetherische, alkoholische und wässrige Extracte der getrockneten und gepulverten Samen oder Blätter enthalten kein Eisen. Auch enthält das Natriumchloridextract keine Eisenverbindung oder nur Spuren einer solchen. Indessen enthält das verdünnte alkalische Extract eine nucleïnartige Substanz, welche durch verdünnte Essigsäure ausgefällt werden kann. Dieselbe enthält den grösseren Theil des Eisens im ursprünglichen Material. Der Niederschlag wurde der künstlichen Pepsinverdauung unterworfen, wodurch sich ein Theil der Proteïde löste, und wenn diese Lösung wieder mit absolutem Alkohol gefällt wurde, enthielten die gebildeten Producte noch Eisen. Der aus der künstlichen Verdauung gewonnene unlösliche Rückstand bestand hauptsächlich aus einer nucleïnartigen Substanz und enthielt 0,5—1,0 % Eisen und 5—10 % Stickstoff je nach den Darstellungsmethoden. Versuche, das sogen. „Haematogen" nach den Methoden von Bunge und von Stoklasa aus den Pflanzensamen zu isoliren, ergaben ungenügende Resultate. Die Eisenverbindung, welche Verfasser erhielt, ist offenbar verschieden von dem sogen. „Haematogen", da die erstere theilweise bei der künstlichen Pepsinverdauung löslich ist, und sowohl

1) Bull. Coll. Agric. Tokyo Imp. niv. 1901, 4, 260; Chem.-Ztg. 1901, Rep. No. 31.

Rückstand, als auch der gelöste Antheil (fällbar durch absoluten Alkohol) enthalten Eisen in organischer Verbindung und machen eine kleine Menge Eisen durch Einwirkung von 0,2 %ig. Salzsäure frei, während das sogen. „Haematogen" keine Veränderung bei der künstlichen Verdauung oder durch kurze Einwirkung von 2 %ig. Salzsäure bei gewöhnlicher Temperatur erleidet. Die vom Verfasser erhaltene Substanz ist auch in verdünntem Ammoniak viel schwieriger löslich. Eine ähnliche Eisenverbindung existirt in vielen anderen Pflanzen; sie scheint überhaupt sehr weit verbreitet zu sein.

II. Specieller Theil.

Abietaceae.

Die von Tschirch und Niederstadt[1]) mitgetheilten *Untersuchungen des aus Finnland stammenden Harzes von Pinus silvestris* hatten folgendes Ergebniss: Das Harz besteht aus: I. Freien Harzsäuren, von denen die Hauptmenge amorph und nur ein kleiner Theil krystallinisch ist. Beim Ausschütteln der ätherischen Lösung sowohl mit Ammoniumcarbonat als auch zum Schluss mit Kalihydratlösung geht keine Harzsäure an dieselben über, hingegen werden die Säuren quantitativ von Soda gebunden. Aus der Rohsäure erhielten die Verff. durch Auflösen in Alkohol und Krystallisiren die krystallinische *Silveolsäure* $C_{14}H_{20}O_2$, welche gegen Alkalien sich wie eine einbasische Säure verhält. Durch Trennung mit alkoholischer Bleiacetatlösung wurde aus der restirenden Mutterlauge ein in Alkohol unlösliches und ein darin lösliches Bleisalz gewonnen. Aus ersteren wurde die *α-Silvinolsäure* $C_{15}H_{26}O_2$, aus letzteren die *β Silvinolsäure* $C_{14}H_{24}O_2$ abgespalten. Beide sind amorph. — II. Einem resenartigen Körper, dem *Silvoresen*, welches aber nicht analysenrein erhalten wurde. — III. Aetherisches Oel. — IV. Spuren Bitterstoff, Bernsteinsäure, sowie geringe Unreinigkeiten. 100 Theile des Harzes enthielten: Silveolsäure 1,5 %, α u. β Silvinolsäure 58—60 %, Aetherisches Oel 15 %, Resen 20—21 %, Bitterstoff etc. 1—2 %.

Ferner theilten A. Tschirch und E. Faber[2]) noch einige experimentelle *Untersuchungen über die Entstehung des Harzflusses bei einigen Abietineen* mit.

Interessante Mittheilungen über die *Harzindustrie im Südwesten von Frankreich* veröffentlichte O. A. Oesterle[3]).

Zur Kenntniss des Colophoniums; von W. Fahrion[4]). Ueber die chemische Zusammensetzung des Colophoniums ist viel gearbeitet und gestritten worden, ohne dass es bisher gelang, das herrschende Dunkel zu lichten. Einen Beitrag zur Aufhellung des

1) Archiv d. Pharm. 1901, 167. 2) Archiv d. Pharm. 1901, 249.
3) Ber. d. D. pharm. Ges. 1901, 217; Apoth. Ztg. 1901, 397.
4) Ztschr. f. angew. Chem. 1901, 1197, d. Apoth. Ztg. 1901, S. 870.

Letzteren hofft Verf. durch seine Untersuchungen über das amerikanische Colophonium zu liefern. Er berichtet darüber in einer umfangreichen Arbeit, die zu folgenden Ergebnissen führte: Das amerikanische Colophonium besteht im wesentlichen aus der Sylvinsäure $C_{20}H_{30}O_2$. Die von Mach aufgestellte (Abietinsäure-) Formel $C_{19}H_{28}O_2$ ist falsch. Die Sylvinsäure ist im Colophonium in Form einer amorphen Modification enthalten, die durch Behandlung mit wässerigem Alkohol oder durch Einleiten von Salzsäuregas in die alkoholische Lösung in die krystallisirbare Modification mit beträchtlich höherem Schmelzpunkt übergeht. Wahrscheinlich besteht die Letztere aus verschiedenen Structurisomeren. Bei längerem Erhitzen auf höhere Temperatur geht sie ihrerseits wieder in die amorphe Modification über. In Folge ihrer beiden Doppelbindungen ist die Sylvinsäure — und zwar in Form ihrer Salze noch mehr als in freiem Zustand — in hohem Grade zur Autoxydation geneigt. Diese geht in der Weise vor sich, dass die beiden Doppelbindungen sich succesive lösen und an Stelle derselben je ein Sauerstoffmolekül addirt wird. So entstehen zunächst die in Petroläther unlöslichen Superoxyde $C_{20}H_{30}O_4$ und $C_{20}H_{30}O_6$, welche sich aber leicht umlagern zu den petrolätherlöslichen Oxysylvinsäuren $C_{20}H_{29}(OH)O_3$ und $C_{20}H_{28}(OH)_2O_4$. Beide Arten von Autoxydationsproducten kommen im Colophonium in wechselnden Mengen vor und erklären die verschiedene Zusammensetzung verschiedener Colophoniumsorten. Die petrolätherlöslichen Oxysylvinsäuren sind nicht die Endproducte der Autoxydation. Die Dioxysylvinsäure ist sehr geneigt, durch Aufnahme eines weiteren Sauerstoffmoleküls wiederum in ein petrolätherunlösliches Superoxyd überzugehen, und auch die Tetraoxysylvinsäure liefert im weiteren Verlauf der Autoxydation — unter Wasserabspaltung — petrolätherunlösliche Verbindungen, über deren Natur noch nichts näheres bekannt ist. Als secundäre Oxydationsprocesse treten Zersetzungen ein, als deren Producte in erster Linie petrolätherlösliche, neutrale, unverseifbare, beim Erwärmen theilweise flüchtige Substanzen entstehen, die ebenfalls im Colophonium vorkommen. Endlich enthält das Colophonium noch eine geringe Menge eines petrolätherlöslichen, neutralen, aber verseifbaren Körpers, wahrscheinlich eines Säureanhydrids. Wird die Sylvinsäure in alkalischer Lösung mit übermangansaurem Kalium oxydirt, so entsteht neben beträchtlichen Mengen von Autoxydationsproducten wahrscheinlich Tetrahydroxysylvinsäure $C_{20}H_{30}(OH)_4O_2$. Will man diese Resultate für die Analyse des Colophoniums als Handelswaare nutzbar machen, so hat man zunächst zu fragen, ob seine grosse Oxydationsfähigkeit erwünscht ist oder nicht. In den meisten Fällen dürfte diese Frage zu bejahen sein, besonders bei der hauptsächlichsten Anwendung des Colophoniums, in der Firniss- und Lackindustrie, denn das Trocknen der Lacke und Firnisse dürfte fast auschliesslich auf Autoxydationsprocessen beruhen. Es wäre also von einem guten Colophonium zu verlangen, dass seine Säurezahl möglichst hoch, bezw. möglichst nahe an der-

jenigen der reinen Sylvinsäure: 185,4 liege, dass dagegen seine Aetherzahl, sowie sein Gehalt an Petrolätherunlöslichem und Unverseifbarem möglichst niedrig seien. Diese sämmtlichen Forderungen stehen unter sich in einem gewissen Zusammenhange und dürften im Allgemeinen von einem Colophonium um so besser erfüllt werden, je heller seine Farbe ist. Nachdem Verf. an dem Beispiel der Sylvinsäure die Vorgänge bei der Autoxydation ungesättigter Säuren in ihren Hauptzügen aufgeklärt zu haben glaubt, dürfte einige Aussicht vorhanden sein, auch das Dunkel zu lichten, das über anderen Autoxydationsprocessen, in erster Linie über dem Trockenprocess des Leinöls, noch schwebt. Er behält sich vor, auf dieses Thema später zurückzukommen.

Ausführliche Mittheilungen über die Untersuchung des *neuseeländischen Kauri-Busch-Copals von Dammara australis* veröffentlichten A. Tschirch und B. Niederstadt[1]). Die hauptsächlichen Ergebnisse dieser Untersuchung sind kurz folgende: Der neuseeländische Kauri-Busch-Copal besteht aus: I. freien Harzsäuren, von denen die Hauptmenge amorph und nur ein kleiner Theil krystallinisch ist. Durch Ausschütteln mit Ammoniumcarbonat erhält man die krystallinische *Kaurinsäure* $C_{10}H_{16}O_2$ welche sich gegen Basen wie eine einbasische Säure verhält. Aus den Natriumcarbonatausschüttelungen resultiren 2 amorphe, der Kaurinsäure homologe Säuren, α- u. β-*Kaurolsäure* $C_{12}H_{20}O_2$, beide sind von gleicher procentischer Zusammensetzung und unterscheiden sich nur durch ihr Verhalten gegen alkoholische Bleiacetatlösung. Aus den Kalihydratausschüttelungen gewinnt man zwei verschiedene amorphe Harzsäuren. Die *Kaurinolsäure*, $C_{17}H_{34}O_2$ aus dem in Alkohol unlöslichen Bleisalze isolirt, und die *Kauronolsäure* $C_{12}H_{24}O_2$ die man aus dem in Alkohol löslichen Bleisalz erhält. Alle Säuren geben nur Säurezahlen, keine Verseifungszahlen. II. Einem resenartigen Körper, dem *Kauroresen*, das sich gegen Kalihydrat indifferent verhält und nicht analysenrein zu erhalten war. III. Aetherischem Oel. IV. Spuren von Bitterstoff. Die Mengenverhältnisse, in welchen die einzelnen Stoffe vorkommen, sind folgende: Kaurinsäure 1,5 %, α- u. β-Kaurolsäure 48—50 %, Kaurinolsäure und Kauronolsäure 20—22 %, ätherisches Oel 12,5 % Resen 12,5 %, Bitterstoff 0,5—1 %. Der Kauri-Busch-Copal verhält sich demnach ganz wie ein Coniferenharz.

Dammar. In den Helfenberger Annalen [2]) wird darauf aufmerksam gemacht, dass bei diesem Harze die Bestimmung der Säurezahl mindestens ebenso wichtig ist, wie beim Kolophonium. Eine Verfälschung mit letzterem kann durch die Säurezahlbestimmung leicht aufgedeckt werden. Die Säurezahl des Dammar soll in den Grenzen zwischen 20—30 liegen und wird in derselben Weise bestimmt wie beim Colophonium.

Ueber das Gummiharz von Araucaria Rulei F. V. Mueller; von Ed. Heckel[3]). Der Verfasser machte vor mehreren Jahren

1) Arch. d. Pharm. 1901, 145. 2) Helfenbg. Ann. 1900.
3) Répert. de Pharm. 1901, S. 241.

die Entdeckung, dass verschiedene Araucaria-Arten neben Harzen auch Gummiharze abscheiden, aus denen man das wasserlösliche Gummi, welches dem der Acacia-Arten ähnlich ist, leicht gewinnen kann. Die Mengenverhältnisse zwischen Harz und Gummi sind in den verschiedenen Araucaria-Gummiharzen verschieden, selbst in dem aus derselben Pflanze gewonnenen Producten sind diese Verhältnisse quantitativ nicht gleichartig. Dies zeigte sich auch in dem vom Verfasser untersuchten Gummiharze von Araucaria Rulei F. V. Mueller, einer in Neu-Kaledonien vorkommenden, 15 bis 20 m hoch werdenden Conifere. Das Gummiharz war dem Verfasser in drei verschiedenen Formen übersandt worden: 1. in compacten Massen, 2. in wurmförmigen Stücken und 3. in halbweichem Zustande. Alle Sorten waren mehr oder weniger gelbbräunlich gefärbt und durchsichtig. Bei der Untersuchung dieser Producte fand Domergue folgende Zusammensetzung:

	1.	2.	3.
Harz	43,80	44,00	53,50
Gummi	42,50	45,50	34,30
Wasser	8,05	8,00	5,70
Asche	1,99	2,00	2,00
Unlösliches	3,66	0,50	4,50

Der Verfasser glaubt, dass das Gummiharz von Araucaria Rulei, sowie dasjenige von A. Cokii, welche auf den Neuen Hebriden und ebenfalls in Neu-Kaledonien einheimisch ist, technische Verwendung finden könnten. Durch Behandeln des Gummiharzes mit Wasser liesse sich das Gummi leicht in Lösung bringen, der harzige Rückstand könnte als billiger Ersatz für Copal in der Lackindustrie dienen.

Ueber einen *aus den Zapfen der Sequoia gigantea gewonnenen Gerbstoff* berichtete G. Heyl[1]).

Algae.

Kintaro Oshima und B. Tollens[2]) berichteten über die Untersuchung von *Nori*, einer essbaren Seealge, *Porphyra lacinata*, welche in Japan als Nahrungsmittel dient.

Amaryllidaceae.

Ueber die Cultur und Verwerthung der Agaven berichtete Frederick L. Lewton[3]). Für technische Zwecke findet die Faser vieler Agavenarten, welche durch besondere Zubereitung gewonnen wird, Verwendung. In Mexiko bereitet man aus den Agaven durch Gährung ein Getränk, welches etwa 7% Alkohol enthält. Die Indianer stellen aus verschiedenen Agaven, besonders Agava Palmeri, A. applanata Parryi und Utahensis, Speisen her. Agave brachystachys und A. Cachuguilia sollen nach Havara infolge ihres Saponingehaltes als Waschmittel dienen. Auch die

1) Pharm. Centralh. 1901, 379. 2) Ber. d. D. chem. Ges. 1901, 1422.
3) Amer. Journ. of. Pharm. 1900, 327.

Wurzel von Agave Mexicana wird zum Waschen von Stoffen benutzt. Der Saft dieser Agave wirkt harntreibend, abfahrend und als Emmenagogum; äusserlich wird er gegen Krätze angewandt. Der vergorene Saft gilt als Heilmittel gegen Brightsche Krankheit. Von dieser Agave finden noch Zuckersaft, Essig und eine dicke, süsse, honigartige Masse, welche durch Eindampfen des frischen Saftes gewonnen wird, medicinische Anwendung.

Amygdalaceae.

Ersatzmittel für bittere Mandeln; von L. Wittmack[1]). Schon lange ist bekannt, dass neben fettem Oel und Wasser aus Mandeln auch Oel und Wasser aus Pfirsichkernen in den Handel kommen. Neuerdings werden diese sogen. Pfirsichkerne aber auch als Ersatz für bittere Mandeln eingeführt. Eine Untersuchung, die Verf. mit J. Buchwald vornahm, ergab zunächst, dass die ihnen vorliegenden Pfirsichkerne gar nicht von Pfirsichen stammten, sondern von Pflaumen. Die Kerne unserer grossen runden blauen Pflaumen stimmten ganz damit überein. Aprikosenkerne werden ebenfalls als Ersatz der bitteren Mandeln eingeführt. Sie sind auf den ersten Blick zu unterscheiden, denn sie haben eine breit eiförmige fast herzförmige Gestalt, indem die grösste Breite nahe der Basis liegt. Die anatomischen Unterschiede aller erwähnten Samen liegen in den Steinzellen der Epidermis, doch sind auch diese unbedeutend. Weit besser unterscheidet man den Samen durch den Geschmack. Bittere Mandeln schmecken von Anfang bis zu Ende angenehm bitter, die anderen Surrogate fast alle etwas süsslich, nachher unangenehm bitter. Aehnlich verhält es sich mit dem Geruch, wenn man die Samen in heissem Wasser brüht. — Als Curiosum sei erwähnt, dass jetzt in Hamburg geraspelte frische Cocoskerne als Ersatz für süsse Mandeln eingeführt werden. Man erkennt sie beim Kauen an der härteren Beschaffenheit der Kokosstückchen. (Kokosnüsse werden in Conditoreien schon lange wie Mandeln verwendet, namentlich zur Herstellung von Macronen Fr.)

Anacardiaceae.

Ueber die Rinde des Tschongott-Baumes; von H. Thoms und C. Mannich[2]). Die Rinde, welche den Verfassern von Volkens zur chemischen Untersuchung übermittelt wurde, stammt von Semecarpus venenosa Vlks., von der Insel Yap (Karolinen). Sie soll sehr giftig sein, z. B. soll das von den Bäumen herabtropfende Regenwasser auf der Haut Ausschlag und Geschwüre verursachen können. Diese Wirkung im Verein mit der Abstammung liessen auf einen Gehalt der Rinde an Cardol bezw. Anacardsäure schliessen. Die geringe Menge der eingesandten Probe

1) Naturwiss. Wochenschr. 1901, S. 106.
2) Notizbl. des Königl. bot. Gartens und Museums etc. zu Berlin 1901, 27, S. 136.

(27 g) liess eine Isolirung bezw. Reindarstellung der genannten Körper aus der Rinde nicht zu, doch deutet ausser anderen Beobachtungen die tintenähnliche Farbe des Extracts und das beständige Nachdunkeln der gereinigten Auszüge darauf hin, dass diese Körper thatsächlich in der Rinde vorhanden sind.

Semecarpus Anacardium und verwandte Arten aus der Familie der Anacardiaceen wurden von A. Moreau[1]), im besonderen hinsichtlich ihrer Wirkung, untersucht. Die Eingeborenen von Chile benutzen das Holz dieser Bäume als Aphrodisiacum. Es enthält neben Cardol ($C_{21}H_{18}O_2$) ein in weissen Oktaedern krystallisirendes Alkaloïd ($C_{20}H_{16}N_2O_2$), welches der Verfasser „Chuchuarin" genannt hat.

Folia Lithreae causticae stammen von *Lithrea caustica (Litrea venenosa Miers.)* und gehören zur Familie der Anacardiaceae. Die Heimath der Pflanze ist Chile, ihr dortiger Name Litre. Die chilenische Lithrea caustica hat, gleich dem Giftsumach, die Eigenschaft Entzündungen der Haut hervorzurufen. Nach der Beschreibung von Musillo scheint die Reizwirkung der Pflanze diejenige von Rhus toxicodendron zu übertreffen. Besonders Frauen und Kinder bekommen durch blosse Berührung manchmal mit Fiebererscheinungen verbundene Hauteruptionen. Das Leiden kann sich sogar schon beim Schlafen im Schatten eines Litrebaumes oder durch Annäherung an brennende Zweige desselben durch Emanationen einstellen. Die giftigen Eigenschaften des Litre dürften nach Herrera auf ein flüchtiges Princip (Cardol?) zurückzuführen sein, das durch die Wärme in Freiheit gesetzt wird. Nachgewiesen wurde bis jetzt nur ein Harz und ein ätherisches Oel. Beim Trocknen der Blätter geht die Reizwirkung verloren; J. Miguel empfiehlt eine alkoholische Tinctur der Litreblätter als Revulsivmittel; es soll im Stande sein, die bekannte Thapsia zu ersetzen[2]).

Anonaceae.

Emile Perrot[3]) lieferte eine Beschreibung der *Xylopia äthiopica A. Rich.*, der Stammpflanze des sogen. äthiopischen Pfeffers, der von den Eingeborenen Westafrikas für sich oder im Gemisch mit rothem Piment (von Capsicum frutescens) als Gewürz verwendet wird. Die Früchte dienen ausserdem als Heilmittel; durch Maceriren derselben stellt man eine Einreibung gegen Gliederschmerzen her, das Decoct hilft gegen Kolik und Unterleibsbeschwerden, auch gelten die Früchte als Wurmmittel und als Aphrodisiacum. Xylopia aethiopia stellt einen bis 15 m hohen, schlanken Baum vor, der zur Familie der Anonaceae gehört und auch als Unona aethiopica Durnal, Habzelia aethiopica A. DC., sowie als Uvaria aethiopica Guill. et Perrott. bezeichnet worden

1) Bull. Soc. Roy. de Pharm. 1901, 109. 2) E. Merck's Bericht über 1900.
3) Bull. sc. pharm. 1900, 417.

ist. Die einzelnen Theile des Baumes werden an der Hand von Abbildungen eingehend beschrieben. Nach Untersuchungen von De Rochebrune enthalten die Früchte und Samen ein ätherisches Oel, ein Harz, sowie ein in langen, feinen Prismen krystallisirendes, Anonaceïn genanntes Alkaloïd. Das ätherische Oel besitzt einen angenehmen, aromatischen, zimmtähnlichen Geruch. Der Verf. fand, dass dasselbe in besonderen Zellen localisirt ist, welche das ganze Parenchym durchsetzen. Es ist auch in den Blättern in der Rinde, sowie im Basttheile des Stammes enthalten. Im Stamme findet man ausserdem zahlreiche Harzgänge. Zur Gewinnung des Oeles könnte neben den Samen auch die Rinde, sowie Blätter und das Perikarp der Früchte vortheilhaft verwendet werden. Ueber den Sitz des Alkaloïds konnte der Verfasser in Ermangelung charakteristischer Reactionen noch keinen Aufschluss geben.

Ueber *Sirikaya* veröffentlichte van den Driessen-Mareeuw, Folgendes. Sirikaya heissen die Samen von *Anona squamosa L.*, einem tropischen Obstbaume. Die Wurzeln dieses Baumes dienen wegen ihrer schwindelig machenden Wirkung als Fischgift, die Rinde wird als Abführmittel angewendet, die Blätter als schweisstreibendes Mittel, während die frische Frucht ihres angenehmen Geschmackes wegen in den Tropen gegessen wird. Der Samen ist giftig. Er ist sehr reich an Oel und enthält auch gleichzeitig eine geringe Menge Fett, Harz und einen krystallisirenden Körper von alkaloïdartiger Natur. Das Oel findet Verwendung gegen Läuse und ruft, ins Auge gebracht, eine heftige Entzündung hervor. Zur Untersuchung der Samen wurden dieselben fein gepulvert und hiernach mit Petroleumäther ausgezogen; nach dem Verdunsten desselben hinterblieb ein gelb gefärbtes, fettes Oel. Das specifische Gewicht desselben betrug bei 13° 0,9296; mit Salpetersäure und Quecksilber behandelt wurde es nach fünfundvierzig Minuten fest, zeigte im Zeiss'schen Refractometer bei 20° eine Abweichung von 63 und gefror bei 3° unter Null zu einer festen Masse. Ferner wurden folgende Zahlen gefunden: Säurezahl 0,84, Esterzahl 180,3, Verseifungszahl 181,14, Hübl'sche Jodzahl 82,2, Reichert-Meissl'sche Zahl 17 und Hehner'sche Zahl 8,65. Die Hübl'sche Jodzahl für die unlöslichen nicht flüchtigen Fettsäuren beträgt 78,7; nach vierzehn Tagen sank sie auf 73,9 und nach sechs Wochen auf 63,1. Der Schmelzpunkt dieser in Wasser unlöslichen Fettsäuren wurde mit 32,8° bestimmt, während die Acetylzahl mit 23,08, die Acetylsäurezahl mit 155,2 und die Acetylverseifungszahl mit 178,28 gefunden wurde. Das Oel scheint u. A. aus Glyceriden der Oel-, Palmitin- und Stearinsäure zu bestehen und kein Alkaloïd in Lösung zu haben. Die quantitative Untersuchung ergab, dass die Samen von Anona squamosa 45 % fettes, nicht trocknendes Oel enthalten, das sich leicht löst in: Petroleum-

1) Nederl. Tijdschrift voor Pharm., Chem. en Toxikol. 1901, 214.

äther, Aether, Chloroform, Schwefelkohlenstoff, Tetrachlorkohlenstoff, Benzol und Amylalkohol; weniger leicht in Essigäther und unlöslich ist in Alkohol und Aceton. Nachdem die Samen solange mit Petroleumäther behandelt worden waren, dass sich in demselben nichts mehr löste, wurden sie auf dieselbe Weise mit Aether behandelt. Letzterer löst eine geringe Menge von einem braunen Harz und ausserdem noch etwas Fett. Als der Aether nichts mehr zu entziehen schien, wurden die Samen mit Spiritus von 95 % bei 40° solange behandelt, bis derselbe keinen Verdampfungsrückstand mehr hinterliess. Nach dem Abdampfen der Spirituslösung blieb eine bräunlichweiss gefärbte harzartige Masse zurück, die von bitterem Geschmack war. Diese Harzmasse war alkaloïdhaltig. Der Rückstand wurde nun anhaltend mit 1 % wässeriger Schwefelsäurelösung kräftig durchgearbeitet. Hierdurch wurde eine braunroth gefärbte Flüssigkeit erhalten; derselben wurde ein Ueberschuss von Bleiacetat zugesetzt und der dadurch entstandene Niederschlag abfiltrirt. Das überschüssige Blei wurde mittelst Schwefelwasserstoff entfernt. Nachdem das Bleisulfid abfiltrirt worden war, wurde das Filtrat bei niederer Temperatur (30°) auf ein kleines Volumen abgedampft und dasselbe in den Exsiccator gestellt, wodurch ein kleiner, schwach gelb gefärbter Rückstand erzielt wurde. Bei der mikroskopischen Untersuchung schien dieser Rückstand aus vierkantigen Krystallen zu bestehen; dieselben waren ohne Einfluss auf den polarisirten Lichtstrahl und hatten dieselbe Form, als die von Rochebrune aus Anona palustris L., Anona Senegalensis, Monodora Myristica Dun. und Popowia pilosa H. Bn. isolirten. Dieser krystallinische Rückstand, mit säurehaltigem Wasser aufgenommen, gab mit den gewöhnlichen Alkaloïdreagentien, wie Jod-Jodkalium, Tannin, Phosphormolybdänsäure Jodcadmium-Jodkalium, Jodwismut-Jodkalium, Pikrinsäure, und Jodquecksilber-Jodkalium, Niederschläge, die in Spiritus löslich waren. Diese Reaction bestätigte die Anwesenheit eines Alkaloïds. Der Rückstand lässt sich aus Wasser umkrystallisiren. Auf diese Weise gereinigt, wird er durch starke Schwefelsäure schwach gelb und durch starke Salpetersäure braun gefärbt; die Braunfärbung geht aber zurück beim Stehen. Setzt man etwas Natronlauge hinzu, so tritt eine intensiv gelbe Färbung auf; Erdmann's Reagens ($HNO_3 + H_2SO_4$) färbt das Alkaloïd nachher violettbraun bis gelb; mit Fröhde's Reagens giebt es eine schmutzig grüne Färbung, vanadinsaures Ammonium und Schwefelsäure lassen eine braune, später gelbe Färbung entstehen, eine Kaliumpermanganatlösung 1:1000 wird entfärbt. Mit wolframsaurem Natrium und Schwefelsäure, ebenso mit Goldchlorid, Platinchlorid uud Alkalien entstehen keine Färbungen. In Aetzalkalien löst sich das Alkaloïd auf und wird durch Kohlensäure niedergeschlagen. Die Reaction mit Ferricyankalium, die Rochebrune als charakteristisch für Anonaarten angiebt, konnte nicht beobachtet werden. Das Samenpulver, dass nun nacheinander mit Petroleumäther, Aether und Spiritus ausgezogen war, wurde dann mit 40°

warmem Wasser behandelt. Die hieraus gewonnene Lösung wurde filtrirt und bei niederer Temperatur auf die Hälfte des Volumens eingedampft, ebenso wie der spirituöse Rückstand mit Bleiacetat gereinigt, und hiernach abgedampft. Auch hier blieb ein kleiner krystallinischer Rückstand, der sich ebenso wie der aus Spiritus gewonnene den verschiedenen Reagentien gegenüber verhielt. Das essigsaure Alkaloïdsalz lässt sich in allen Krystallformen erhalten, die Rochebrune bei den Anonaarten gefunden hatte; die Form ist nur von der Schnelligkeit abhängig, mit der der Lösung das Wasser entzogen wird. Das Alkaloïd ist leicht löslich in Wasser, weniger leicht in Chloroform, Aceton, Spiritus, Aether und Essigäther. Einem Frosch wurden 3 mg des Alkaloïdsalzes eingespritzt; dieselben verursachten eine zeitweilige Lähmung der Hinterbeine. Eine Maus, die etwa 1 g Samenpulver gefressen hatte, verendete innnerhalb sechs Stunden; bei der Section ergab sich, dass die Darmwand und der Magen sehr blutig und arg entzündet waren, und dass das Herz voll Blut war.

Einige Bemerkungen über Semen Strophanthi; von C. Hartwich[1]). Verf. macht darauf aufmerksam, dass die jetzt officinellen Kombésamen sehr häufig mit anderen Samen verfälscht werden und empfiehlt die Prüfung mit Schwefelsäure in der Weise auszuführen, dass man von jedem Kilo mindestens 20—30 an Form und Farbe möglichst verschiedene Samen aussucht und jeden einzelnen der Prüfung unterwirft, indem man einen Querschnitt macht, diesen mit einem Tropfen conc. Schwefelsäure bedeckt und sofort unter dem Mikroskop bei 40—50facher Vergrösserung beobachtet. Die Farbe muss tiefgrün sein, eine grünliche oder gelblichgrüne Färbung beweist nichts. Hält nur ein Same die Prüfung nicht aus, so ist die ganze Sendung zu verwerfen. Das Eintreten der Grünfärbung beweist allerdings nicht mit Sicherheit das Vorliegen von Kombésamen, da auch andere Samen die Grünfärbung geben. Verf. hält es für zweckmässiger, an Stelle der Kombésamen die braunen Hispidussamen einzuführen, da diese viel weniger einer Verfälschung unterliegen und doppelt so wirksam sind wie die Kombésamen. Im Weiteren beschreibt Verf. eine Reihe von Strophanthusfrüchten und Samen.

In einer späteren Mittheilung[2]) schränkt Verf. sein günstiges Urtheil über die Hispidussamen erheblich ein, nachdem er festgestellt hat, dass auch die Hispidussamen des Handels der Verfälschung unterliegen. Ferner theilt Verf. noch mit, dass ein aus unzweifelhaft echten Hispidussamen hergestelltes Strophanthin mit conc. Schwefelsäure wie die Samen eine grüne Färbung gab, entgegen den bisherigen Angaben, nach welchen das aus Samen, welche die Grünfärbung geben, gewonnene Glykosid, das Pseudostrophanthin, mit conc. Schwefelsäure eine rothe Färbung geben soll.

Eine neue Beimischung zu Strophanthussamen beschrieb E. F.

---

1) Apoth. Ztg. 1901, 155. 2) Apoth. Ztg. 1901, 183.

Perrédès [1]). Es handelt sich um eine bisher nicht beobachtete Beimischung zu der Marke „Mandala Brand“, von der schon Hartwich (Kommentar zum D. A.-B. Nachtrag) sagt: Auch diese Sorte erweist sich bisher wieder aus den Kapseln von mindestens drei Strophanthusarten gemengt, von denen zwei werthlos sind, oder die alle werthlos sind“. Verfasser fand unter den als „Mandala Brand“ in den Handel kommenden ostafrikanischen Strophanthussamen kleine braune Samen ohne Grannen, die leicht ausgelesen werden konnten und voraussichtlich von dem durch Holmes beschriebenen Str. courmontii, Sacleur, var. Kirkii abstammen. Sie unterscheiden sich von den officinellen Samen in Form und Grösse, d. h. sie sind kleiner und mehr lanzettförmig, ferner sind sie dunkler gefärbt und vielfach z. Th. von ihren Haaren befreit. Eine eingehende makro- und mikroskopische Beschreibung enthält die Originalarbeit.

Ueber die Bestandtheile des fetten Strophanthusöles; von M. Bjalobrsheski [2]). Durch Pressen gewann Verf. aus den Samen von Strophanthus hispidus 12,8 %, durch darauf folgendes Ausziehen mit Aether noch 9,2 % fettes Oel. Zur Untersuchung gelangte das durch Auspressen gewonnene Oel. Das Oel ist ziemlich dick, bräunlich-grün, bei durchfallendem Lichte gelbbraun. Der Geruch ist narkotisch, das specifische Gewicht bei 15° C. ist 0,9249. Bei — 6° erstarrt das Oel vollständig, bei + 2° C. thaut es wieder auf. Im Sonnenlichte bleicht das Oel sehr schnell, trocknet aber nicht In Wasser ist es unlöslich, in Alkohol wenig löslich, in Aether, Chloroform und Petroläther leicht löslich. Die Untersuchung ergab folgende Zahlen: 24,3 Säurezahl, 170,3 Esterzahl, 101,6 Jodzahl, 104,6 Köttstorfer'sche Zahl, 0,9 Reichert'sche Zahl, 94,1 Hehner'sche Zahl. Der Schmelzpunkt der Fettsäuren betrug 30,2° C. Das Oel besteht, wie ferner nachgewiesen wurde, aus geringen Mengen eines flüchtigen Oeles, Pflanzencholesterin, Ameisensäure und einer geringen Menge einer anderen flüchtigen Fettsäure, die nicht flüchtigen Fettsäuren bestanden aus Oleïn-, Stearin- und Arachinsäure.

J. Gordon Sharp [3]) machte Mittheilungen über *australische Bitterrinde (Alstonia constricta)* und andere Alstonia-Arten. Die Gattung Alstonia gehört zur Familie der Apocyneae. Der Saft dieser Pflanzen liefert eine Art Kautschuk. *Alstonia scholaris* ist in Indien und im tropischen Australien einheimisch. Sie wird 50 bis 80 engl. Fuss hoch. Nach Untersuchungen von Hesse enthält die Rinde (Dita-Rinde) drei Alkaloïde: Ditamin, Echitamin und Echitenin. Das erstgenannte hat eine curareähnliche Wirkung. Die Tinctur gilt als Tonicum. *Alstonia spectabilis* liefert auf Java die sogenannte Poele-Rinde. Dieselbe wirkt in derselben Weise wie Dita-Rinde, soll aber sechsmal mehr Ditamin enthalten

1) Pharm. Journ. 1901, No. 1608 u. 9, d. Pharm. Ztg. 1901, 380.
2) Farmaz. Journ. 1901, 40, S. 199, durch Chem. Rep. 1901, S. 150.
3) Brit. and Col. Drugg. 1901, 281.

als jene. *Alstonia cônstricta*, ein Strauch oder kleiner Baum, kommt in den wärmeren Gegenden von Ost-Australien vor. Die Rinde enthält vier Alkaloïde, welche als Alstonin, Porphyrin, Porphyrosin und Alstonidin bezeichnet werden. Nur das erstgenannte besitzt eine specifische Wirkung. Die Rinde ist ein werthvolles Tonicum, welches die Eigenschaften von China und Nux vomica in sich vereinigt ohne deren Nebenwirkungen.

R. C. L. Bose[1]) hat in *Nerium odorum* einen dritten wirksamen Bestandtheil entdeckt, nachdem Greenish bereits früher das Neriodorin und das Neriodoreïn in dieser Pflanze aufgefunden hatte. Der neue Körper besitzt die Eigenschaften eines Harzes und ist nach der Formel $C_{21}H_{49}O_6$ zusammengesetzt. Er ist unlöslich in Wasser, löst sich aber leicht in Aether und in Benzol.

Iboga und Abona, Ibogaïn. Nach Mittheilungen von Dybowsky und Landrin[2]) finden bei den Eingeborenen des französischen Congo die Holztheile einer dort vorkommenden Pflanze Anwendung, welche je nach dem Ursprungsorte „Iboga" oder „Abona" genannt wird. Baillon hat diese Pflanze als Tabernanthe Iboga bestimmt. Dieselbe wirkt in geringen Dosen tonisch anregend und als Aphrodisiacum; in grösseren Mengen ruft sie ähnliche Wirkungen hervor wie Alkohol in grossen Dosen. Das wirksame Princip der Pflanze ist ein Alkaloïd, das mit dem Namen Ibogaïn belegt wurde. Es ist krystallinisch, fast unlöslich in Wasser, leicht löslich in Aether, Chloroform, Benzol, heissem Alkohol und ähnlichen Lösungsmitteln. Mit Schwefelsäure, Salpetersäure und Essigsäure bildet es neutrale Salze, die indessen nicht krystallinisch erhalten werden konnten. Das Chlorhydrat hingegen krystallisirt sehr schön aus saurer Lösung.

Als eine neue Nutzpflanze wird von einem ungenannten Verfasser[3]) *Apocynum venetum* beschrieben; aus den Zweigen, die sich alljährlich erneuern, gewinnt man eine seidenähnliche Faser, die zu Geweben, Seilen, Papier und dergl. verarbeitet werden kann.

Araceae.

Hooper[4]) machte auf die Wurzel einer aus der Landschaft Cachar (Bengalen) stammenden Callaart aufmerksam. Die Stammpflanze heisst *Gondo matri* und ist identisch mit *Calla aromatica Roseburgh*. Ihre Wurzel soll nach Angaben der Eingeborenen heilsam wirkende Eigenschaften besitzen; sie zeichnet sich durch einen angenehmen, aromatischen Geruch aus, der etwas an Ingwer und auch an Muskatnuss erinnert. Das Pulver der Wurzel wird als Insectenpulver verwendet und vertritt auch sonst Lavendel und Kampher; durch Zusatz von anderen Essenzen lassen sich schöne Modificationen erzielen. Durch Destillation lässt sich etwa 1%

1) Proc. Chem. Soc. 1901, 92. 2) Bull. commerc. 1901, S. 522.
3) Boll. di Entomolog. agrar., Orticultum e Gardinaggio VII S. 68.
4) Americ. Soap. Journ. 1901, 329.

eines grünlichen, ätherischen Oeles gewinnen, dessen Geruch von dem der Wurzel etwas abweichend ist. Ausser dem ätherischen Oel enthält die Wurzel noch ein Harz, einen amorphen, zuckerartigen Körper, eine Spur von Alkaloïd, Eiweissstoffe u. s. w.

Aurantiaceae.

Mit Kupfersulfat verunreinigte Folia Aurantii scheinen im südeuropäischen Handel vorzukommen. Ein schweizerischer Apotheker hat eine grössere Menge im Allgemeinen sehr gut aussehender Orangenblätter aus Italien erhalten, die bei näherer Untersuchung kleine blaugrüne, von Kupfersulfat herrührende Flecken zeigten. Letztere rühren voraussichtlich von der Behandlung der Orangenbäume mit Kupferkalkbrühe her, die in den Mittelmeerländern zur Tödtung von Schmarotzern in den Wein- und Obstplantagen angewendet wird [1]).

Bignoniaceae.

Tecomin, ein neuer Farbstoff aus Bignonia tecoma; von T. H. Lee [2]). Der neue Farbstoff „Tecomin" ist eine gelbe, krystallinische Substanz, welche sich in Alkohol mit Orangefarbe löst und in Wasser unlöslich oder sehr schwer löslich ist. Die Lösung wird durch Alkalien rosenroth, durch Säuren hellgelb gefärbt. Das Holz von Bignonia tecoma enthält ein rothbraunes Harz, welches sich schwer von Tecomin befreien lässt, ausserdem einen tiefbraunen Farbstoff, der sich in Alkalilaugen löst, durch Säuren aber wieder abgeschieden wird.

Borragineae.

Vournazos [3]) hat aus der Wurzel von *Cynoglossum officinale* eine krystallinische, bei 115° C. schmelzende Base isolirt. Die Zusammensetzung derselben konnte noch nicht endgiltig festgestellt werden. Sie ist in Wasser leicht, in Alkohol ziemlich leicht löslich, in Aether unlöslich und lenkt den polarisirenden Lichtstrahl nach rechts ab. Die Wurzel enthält 2,5—3 % dieser, als Cynoglosseïn bezeichneten Base. Neben der Base wurde ein stark bitter schmeckender, bei 138° C. schmelzender Körper in Form eines bräunlichen krystallinischen Pulvers aufgefunden, der mit dem Namen Cynoglossidin belegt wird. Derselbe löst sich leicht in Aether, Alkohol und Chloroform und ist optisch inactiv. Mit Alkalilaugen liefert er Salze der Cynoglossidinsäure, welche als eine der Phenylhydracrylsäure — $C_9H_{10}O_3$ — stereoisomere Säure aufzufassen ist. Das Cynoglossidin ist in der Wurzel in beträchtlicherer Menge enthalten als das Cynoglossein. Die Eigenschaften beider Körper sollen noch näher untersucht werden.

---

1) Schweiz. Wschr. f. Pharm. 1901, No. 49.
2) Pharm. Journ. 1901, d. Apoth. Ztg. 3) Repert. de Pharm. 1901, 105

Echinopsin wurde von Greshoff[1]) aus 15 Echinopsarten isolirt, indem die entfetteten Samen mit 95%igem Alkohol, dem 3% Essigsäure zugesetzt waren, extrahirt, der Auszug verdunstet und der Rückstand mit Wasser aufgenommen wurde. Aus der neutralisirten Lösung lässt sich das Alkaloid leicht mit Chloroform ausschütteln. Es krystallisirt mit 1 Mol. Krystallwasser in rhombischen Krystallen, oder wasserfrei in federartig gruppirten Nädelchen. Es ist in kaltem Wasser, Aether und Benzol nur schwer, leicht in heissem Wasser, heissem Benzol und Alkohol löslich. Von den bekannten Alkaloïdreagentien sind Jodlösung und Phosphormolybdänsäure am empfindlichsten. Der Körper schmeckt bitter, ist giftig und schmilzt bei 152° C. Wird Echinopsin mit verdünnter Eisenchloridlösung befeuchtet, so tritt intensive Rothfärbung ein. Die Formel ist $C_{11}H_9NO$. Der Körper bildet gut krystallisirende Salze und mit Sublimat und Quecksilberjodid Doppelverbindungen. Auch eine Jodverbindung entsteht, die zum Nachweise des Echinopsins in der Pflanze dienen kann.

Büttneriaceae.

Das Wesen und der Zweck der Cacao-Fermentation. In einem im Oktober vorigen Jahres in Victoria (Kamerun) im Verein der Kameruner Pflanzer gehaltenen Vortrage besprach A. Schulte im Hofe das Wesen und den Zweck der Cacaofermentation. Der Vortragende kam zu dem Ergebniss, dass man es bei der Cacaofermentation nicht mit einem neuen, bis dahin noch unbekannten Fermentationserreger, sondern mit wohlbekannten Fermentationserscheinungen zu thun hat. Der in dem Fruchtfleisch der Cacaobohnen enthaltene Zucker wird nämlich zunächst durch eine Alkoholgährung in Alkohol und dieser durch eine darauf folgende Essigsäuregährung in Essigsäure übergeführt. Die bei der Fermentation entwickelte Wärme ist so zu reguliren, dass die Temperatur nicht über 42° C. steigt, da es anderenfalls leicht vorkommen kann, dass eine Buttersäurefermentation einsetzt, die den Geschmack des Cacaos ungünstig beeinflussen würde. Der Zweck der Cacaofermentation ist der, die Cacaobohnen von dem Fruchtfleisch zu reinigen und ferner, den Cacaobohnen den bitteren, herben Geschmack zu nehmen. Die frischen Cacaobohnen enthalten nämlich gleich den frischen Theeblättern bittere, adstringirende Substanzen, die durch richtig geleitete Fermentation unlöslich gemacht werden können, wobei alsdann zugleich aromatische Stoffe in Lösung gehen. Man hat die Fermentation so zu führen, dass die Bitterstoffe möglichst ganz verschwinden, ohne dass hierbei das bei der Fermentation gebildete Aroma verloren geht. Wie der Vortragende weiter mittheilte, hat er im botanischen Garten zu Victoria einige Sack Cacao nach obigen Princi-

---

1) d. Chem. Ztg. 1901, Rep. 131.

pien verarbeitet, die einer fachgemässen Bewerthung unterworfen werden sollen. Wie diese Versuche ergeben haben, ist es bei Neuanlage von Cacaopflanzungen wichtig, dass nicht verschiedene Varietäten durcheinander angepflanzt werden, da sich die Bohnen der verschiedenen Varietäten bei der Fermentation verschieden verhalten [1]).

Ueber Cacaofermentation; von Axel Preyer [2]). Ist eine Gährung der frisch geernteten Cacaosamen überhaupt nothwendig? Die Antwort auf diese Frage ergiebt sich für den Pflanzer von selbst aus der Preisdifferenz zwischen fermentirtem und unfermentirtem Cacao. In Ceylon ist dieselbe so gross, dass kein Europäer, so viel bekannt ist, unfermentirte Waaren auf den Markt bringt. Die Bitterstoffe des Cacaosamens können nur durch die Gährung entfernt werden. Letztere beeinflusst ferner in hohem Grade das Aroma des Productes sowie die Farbe der Samenschaale und Kotyledonen. Endlich wird durch die Gährung die jeden Samen einhüllende Schleimschicht soweit gelockert, dass sie bei dem nachfolgenden Waschen leicht entfernt werden kann; infolgedessen geht das Trocknen schnell und gleichmässig von statten. Hefezellen bewirken auch die Gährung des Cacaos. Nach den Untersuchungen des Verf. kommt in Ceylon eine Hefeart vor, die bei Gährungsversuchen das beste Product lieferte. Sie unterscheidet sich von sämmtlichen bisher beschriebenen Saccharomyces-Arten, ähnelt am meisten noch dem S. ellipsoïdeus I Hansen und dem S. membranaefaciens. Er nennt dieselben Saccharomyces Theobromae Preyer. Der Sprosspilz tritt in Form von länglich-ellipsoïdischen in der Mitte fast cylindrischen Zellen auf, welche einzeln, in kurzen Ketten oder haufenweise zusammenliegen. Die Länge der Zellen beträgt durchschnittlich 0,00615 mm, der Querdurchmesser 0,0031 mm. Die Zellen des Bodensatzes haben kurze gedrungene Form, die der Kahmhaut sind sehr lang und cylindrisch gestaltet, stets mit abgerundeten Enden. Der Inhalt der Zellen besteht aus Plasma und grossen Vakuolen, die zu je 1 oder 2 in den meisten Fällen zu erkennen sind; in den langen Kahmhautzellen kommen auch 3—4 Vakuolen vor. Bei Nahrungsentziehung bilden sich schon in 18—20 Stunden (bei 25° C.) Askosporen. Diese sind sehr klein und erfüllen die Zellen in grosser Anzahl. In Rohrzuckerlösung wächst die Hefe nicht, erzeugt auch keine Gährung. Im Cacaodecoct bildet die Hefe bereits nach $1^1/_2$—2 Tagen bei 25° C. eine zuerst weisse, dann graue Kahmhaut, die an ihrem oberen Rande (an der Wand des Reagensglases) hellroth wird. Im Cacaoschleim erzeugt die Hefe alkoholische Gährung. Versuche ergaben, dass merkwürdiger Weise die älteste, von Aublet im Jahre 1775 beschriebene nasse Gährung in Gefässen, den besten Cacao liefert. Verf. schlägt vor, die frisch geernteten Cacaobohnen in gleichmässig hoher Schicht (20 cm) in

1) Tropenpflanzer 1900, 227, d. Apoth. Ztg. 1901, 50.
2) Tropenpflanzer 1901, 157, d. Apoth. Ztg. 1901, 290.

etwa 2 m breite, 3—4 m lange und 30 cm hohe gemauerte Tanks, die mit Ablauf, der aber nur für die Reinigung der Tanks benutzt wird, zu geben und zwar so, dass der ganze Boden bis zu den Seiten mit Bohnen bedeckt ist. Dann wird eine kleine Quantität Cacaohefe vertheilt, worauf die Bohnen mit Bananenblätter bedeckt oder unbedeckt gelassen werden. Die Abtheilung wird dann durch einen mit vielen Ventilationslöchern versehenen, aber am Rande dichtschliessenden Holzdeckel geschlossen, auf letzeren werden reine öfters zu waschende Matten gelegt und auf eine 5—8 cm dicke Schicht befeuchteten reinen Sandes gegeben. Etwa alle 48 Stunden wird der Cacao möglichst schnell umgeschaufelt. Eine zu starke Erwärmung ist nicht zu befürchten, dagegen muss ein etwaiger Eintritt von Säuerung sorgfältig vermieden werden. Falls dieser stärker wird, ist die Flüssigkeit abzulassen. Nach 5—7 Tagen ist die Fermentation in der Regel beendet, was am besten an kleinen Waschproben beim Umschaufeln ermittelt wird, die Schleimschicht muss sich leicht abwaschen lassen. Man wäscht schliesslich die ganze Masse und trocknet die Bohnen.

Burseraceae.

Ueber Myrrha; von Greenish[1]). Myrrhe kommt meist mit verschiedenen anderen Gummiarten gemischt in den Handel. Sie wird von diesen Beimengungen, die der Myrrhe meist sehr ähnlich sind, durch Auslesen gereinigt. Es ist nun von besonderem Werthe, ein geeignetes Reagens anwenden zu können, um die echte Myrrhe von anderen beigemengten Gummiarten etc. sicher zu unterscheiden. Nach der britischen Pharmakopöe soll die echte Myrrhe beim Befeuchten mit Salpetersäure eine violette Farbe annehmen (Unterschied von Bdellium u. a.). Bei dieser Probe treten häufig Mischfarben auf, welche die Violettfärbung nicht deutlich erkennen lassen. Die „Pharmacographia“ giebt an, dass sich Myrrhe nach dem Befeuchten mit Alkohol auf Zusatz einer Spur concentrirter Salpetersäure oder Salzsäure violett färbt; eine intensiv violette Färbung tritt auf, wenn man das Gummiharz in Schwefelkohlenstoff löst und Brom zusetzt. Das Myrrhenöl ist in jedem Verhältniss mit Schwefelkohlenstoff mischbar; die Lösung desselben in Schwefelkohlenstoff giebt auf Zusatz von Salpetersäure zunächst keine besondere Färbung; lässt man die Mischung ein bis zwei Stunden stehen, so macht sich eine sehr beständige Violettfärbung bemerkbar, die auch bestehen bleibt, wenn man das Lösungsmittel in einer Porcellanschaale verdunsten lässt. — Die Pharmakopöe der Vereinigten Staaten von Nordamerika lässt der Reaction mit Salpetersäure eine Stunde Zeit zur Entwickelung. Die vom D. A.-B. IV vorgeschriebene Methode, nach welcher die Reaction durch Einwirkung von Bromdampf auf

1) Chem. and Drugg. 1901, S. 966; d. Apoth. Ztg. 1901, 913.

das Aetherextract der Myrrhe hervorgerufen wird, hält der Verfasser für unpractisch, da die Violettfärbung nicht deutlich zu erkennen sei; Salpetersäure leiste ausserdem dieselben Dienste wie Brom und sei weniger unangenehm in der Anwendung als letzteres Nach seinen Untersuchungen ist als das geeignetste Lösungsmittel zur Ausführung der Reaction Petroleumäther zu empfehlen, da sich in dieser Lösung die Violettfärbung am schönsten zeigt. Indessen muss man die Myrrhe, um sie mit Petroleumäther extrahiren zu können, mit Sand zusammenreiben, ausserdem ist der im Handel befindliche Petroleumäther nicht immer genügend rein, man verwendet daher am besten reinen Aether als Lösungsmittel und führt die Reaction in der Weise aus, dass man das filtrirte Aetherextract (0,5 g Myrrhe auf 10 cc Aether) in eine Porcellanschaale bringt, den Aether verdunsten lässt und die Schaale über eine andere stülpt, welche einige Tropfen Salpetersäure enthält. Es zeigt sich dann in der das Extract enthaltenden Schaale bald eine schöne, intensiv violette Färbung. Bei älteren Mustern von Myrrha trat die Reaction weniger intensiv auf, was wahrscheinlich auf eine Abnahme des Gehaltes an ätherischem Oel zurückzuführen ist.

Ueber den Saft des Baumes *Mafoa* oder *Maali* aus Samoa, *Canarium samoense* Engl.; von H. Thoms[1]). Der von einem Mafoa oder Maali gewonnene Saft stellt eine Art Elemi dar, die in ihren Eigenschaften mit dem Manila-Elemi viel Aehnlichkeit besitzt. Nach den eingesandten Früchten wurde die Stammpflanze als Canarium samoense Engl. bestimmt. Ein Versuch, aus dem Producte das Amyrin zu gewinnen, gelang nicht. Ein daraus isolirter amorpher Körper gab zwar die Cholesterinreaction wie das Amyrin, war aber in Alkohol nur wenig löslich. Nach mehrmaligem Reinigen mittelst heissen Essigäthers zeigte derselbe den Schmelzpunkt 200°. Der Versuch von C. Mannich, ein Acetylderivat dieser Substanz darzustellen, war ohne Erfolg. Die Aussichten einer pharmaceutisch-medicinischen Verwerthung des Products erscheinen dem Verfasser nicht ungünstig. Die Untersuchung des durch Destillation des Saftes gewonnenen ätherischen Oeles ist noch im Gange.

Cactaceae.

Ueber das Vorkommen von Alkaloïden und Saponinen in Kakteen veröffenlichte G. Heyl[2]) eine längere Studie, bezüglich deren Einzelheiten auf die Originalarbeit verwiesen werden muss. Der Verfasser untersuchten folgende Kakteen: *Pilocereus Sargentianus, Cereus pecten aboriginum* und *Cereus gummosus.* Aus ersterem wurde das Alkaloïd *Pilocereïn* isolirt, ein weisses,

1) Notizbl. des Königl. bot. Gartens und Museums etc. zu Berlin, 1901, 27, S. 137, d. Apoth. Ztg. 1901, 822.
2) Archiv d. Pharm. 1901, 451.

amorphes Pulver, dem nach den Elementaranalysen die Zusammensetzung $C_{30}H_{44}N_2O_4$ zukommen dürfte. Aus der zweiten Species gelang es, ein neues Alkaloïd abzuscheiden, für das Verfasser den Namen *Pectenin* vorschlägt. In krystallinischem Zustande konnte es jedoch nicht erhalten werden. In der dritten Kakteenart fanden sich keine Alkaloïde, dafür aber grosse Mengen Saponin. Insbesondere fand Verfasser einen Saponinkörper, den er seiner Aehnlichkeit mit der Quillayasäure wegen *Cereïnsäure* zu nennen vorschlägt. Sie bildet ein weisses, amorphes Pulver. Eine Formel zu dem neuen Körper hat Verfasser jedoch noch nicht aufgestellt.

Caesalpiniaceae.

Copaïvabalsame A. Tschirch[1]) hat gemeinschaftlich mit Keto den Para-, Maracaïbo- und Illurinbalsam untersucht. Dabei bedienten sie sich des bei den Coniferenharzen bewährten Verfahrens der fractionirten Ausschüttelung mittelst Ammoniumcarbonat- und Natriumcarbonatlösung. — 1. *Maracaïbobalsam.* Die von Strauss 1868 isolirte Metacopaïvasäure ($C_{22}H_{34}O_4$, Schmelzpunkt 205 bis 206°) konnte nicht wieder gefunden werden, wohl aber in der Sodaausschüttelung eine in der Zusammensetzung nahe verwandte, bei 89 bis 90° schmelzende Säure, die β-Metacopaïvasäure genannt werden mag. Die Formel der Straussschen α-Metacopaïvasäure (= $C_{22}H_{34}O_4$) steht der der β-Metacopaïvasäure Keto (= $C_{22}H_{32}O_4$) sehr nahe. Auch bei den Coniferenharzen finden sich oft einander nahestehende Säuren neben einander. Mit β-Metacopaïvasäure giebt die Liebermann'sche Metacholestolreaction die Färbungen: violett—blau—grün. In einer anderen Probe wurde anstatt der β-Metacopaïvasäure Illurinsäure ($C_{20}H_{28}O_3$) gefunden. Der Maracaïbobalsam enthält zwei Resene und grosse Mengen amorpher Harzsäuren. — 2. *Parabalsam.* Die von Fehling 1841 gefundene Oxycopaïvasäure ($C_{20}H_{28}O_3$, Schmelzpunkt gegen 120°) wurde nicht wieder gefunden; es ist nicht unmöglich, dass dieselbe unreine Illurinsäure oder eine derselben isomere Säure war. In der Ammoniumcarbonatausschüttelung fand sich eine Säure, die Paracopaïvasäure genannt wurde (Schmelzpunkt 145 bis 148°); ihre Formel $C_{20}H_{32}O_2$ unterscheidet sich von der der Pimarsäure dadurch, dass sie ein H_2O mehr enthält. Aus der Sodaausschüttelung wurde eine zweite, der Paracopaïvasäure homologe Säure isolirt; dieselbe wurde Homo-Paracopaïvasäure genannt ($C_{18}H_{28}O_3$, Schmelzpunkt 111 bis 112°). Auch das Vorkommen homologer Säuren ist eine Aehnlichkeit mit den Coniferenharzen. Zu der Homo-Paracopaïvasäure scheint eine sodalösliche Harzsäure von Hirschsohn (schöne Krystalle vom Schmelzpunkt 162 bis 163°), die derselbe als „Paracopaïvasäure" bezeichnete, in nahen Beziehungen zu stehen. Hierher gehören

1) Apoth. Ztg. 1901, S. 716.

höchstwahrscheinlich auch die Copaïvasäuren Schweitzer's 1829, Hess' 1839 und Rose's 1834, denn in den zwanziger und dreissiger Jahren des neunzehnten Jahrhunderts war nur Para- (bezw. Bahia-) Balsam im Handel. Auch der Parabalsam enthält zwei Resene. — 3. *Illurinbalsam.* Dieser (sog. afrikanische) Copaïvabalsam enthält 2 bis 3% einer sehr schön hexagonalhemiëdrisch und hexagonalhomoëdrisch krystallisirenden, linksdrehenden (—54°89') Harzsäure, der Illurinsäure $C_{20}H_{28}O_3$. Sie ist in den Copaïvabalsamen weit verbreitet und wird aus der Natriumcarbonatlösung ausgeschüttelt (Schmp. 128 bis 129°). Die Natrium-, Blei- und Baryumsalze der Säure krystallisiren sehr schön; besonders das Baryumsalz ist für die Illurinsäure charakteristisch. Leitet man Chlorwasserstoffsäure in die alkoholische Lösung der Illurinsäure, so entsteht eine isomere Verbindung, die Isoillurinsäure ($C_{20}H_{28}O_3$ mit dem Schmelzpunkt 108 bis 109°). Die Bestimmung der Jodzahl lehrt, dass die Illurinsäure zwei doppelte Bindungen enthält. — 4. *Gurjunbalsam.* Derselbe liefert die „Copaïvasäure des Handels". Der Gurjunbalsam gehört nicht zu den Resinolsäureharzen, sondern ist zu den Resenharzen zu rechnen. Eine solche „Copaïvasäure des Handels" entsprach der Formel $C_{15}H_{26}O$ und hatte ihren Schmelzpunkt bei 132°. Tschirch nennt diesen Körper Gurjuresinol und vermuthet, dass er nahe verwandt oder gar identisch ist mit dem von Machs gleichfalls aus Gurjunbalsam dargestellten Metacholestol. Auch eine von Hirschsohn als Gurjunsäure bezeichnete Substanz gehört hierher. Die drei ersten Säuren der Copaïvabalsame (Nummer 4 gehört in eine ganz andere Harzreihe und Körperklasse) zeigen mancherlei Beziehungen unter sich und zu den krystallisirten Harzsäuren der Coniferen, mit denen sie verwandt zu sein scheinen, da auch ihr ganzes Verhalten ähnlich ist. Man vergleiche die folgenden Säuren. An krystallisirten Harzsäuren aus Copaïvabalsamen wurden bestimmt: Paracopaïvasäure $C_{20}H_{32}O_3$. Homo-Paracopaïvasäure $C_{18}H_{28}O_3$. α-Metacopaïvasäure $C_{22}H_{34}O_4$. β-Metacopaïvasäure $C_{22}H_{32}O_4$. Illurinsäure $C_{20}H_{28}O_3$. An krystallisirten Harzsäuren aus Coniferenharzen haben wir: Kaurinsäure $C_{10}H_{16}O_2$. Silveolsäure $C_{14}H_{20}O_2$. Pimarolsäure $C_{18}H_{26}O_2$. Abietinsäure, Canadolsäure $C_{19}H_{28}O_2$. Laricinolsäure, Pimarsäure $C_{20}H_{30}O_2$. Abietolsäure $C_{20}H_{28}O_2$.

Zur *Isolirung der Illurinsäure aus dem Maracaïbobalsam* wurde von Keto[1]) folgendes Verfahren angewandt: Die mit Natriumcarbonat ausgeschüttelten Harzsäuren wurden in Aether gelöst, die Lösung möglichst entwässert und dann die Hauptmenge des Aethers abdestillirt. Der Rest des Aethers wurde möglichst verjagt, indem bei einer Temperatur von 80 bis 90° unter häufigem Umschütteln stehen gelassen wurde. Die so gewonnenen wasserfreien Harzsäuren wurden dann in einem grossen Kolben wiederholt mit siedendem Petroläther in grossem Ueberschusse (auf 50 g Harzsäuren 1 L Petroläther) extrahirt. Der Petroläther löste die

1) Archiv der Pharmac. 1901, 562.

Hauptmenge auf, im Kolben blieb die Substanz, welche die grüne Fluorescenz des Balsams bedingte, als graubraunes, leichtes Pulver zurück. Die Menge dieses Körpers war sehr gering, etwa 2 bis 3 % des in Arbeit genommenen Balsams. Der Rückstand aus den Petrolätherlösungen war eine helbgelb gefärbte, amorphe, klebrige Harzmasse. Aus dieser wurde der Petroläther durch Erwärmen so weit als möglich entfernt und das Harz in 2 %iger Kalilauge gelöst. Der Haupttheil wurde dann durch allmählichen Zusatz von 10 %iger Kalilauge als amorphe Seife ausgefällt; der geringe, in Lösung gebliebene Rückstand war ein gelbfärbendes, amorphes Harz, das sich nicht krystallisiren liess. Die Harzsäuren wurden aus den Seifen freigemacht und in mit Wasser versetzter alkoholischer Lösung zur Krystallisation gestellt. Schon nach wenigen Tagen bildeten sich die wetzsteinförmigen Krystalle, vermehrten sich aber sehr langsam; Drusen konnten nicht bemerkt werden. Durch Reinigen und Umkrystallisiren aus wenig 95 %igem Alkohol gelang es, grosse, pyramidenförmige Krystalle zu erhalten, die erst nach lange fortgesetztem Umkrystallisiren farblos wurden. Bei 128 bis 129° schmolzen sie zu einer farblosen Flüssigkeit, die beim Erstarren wieder krystallinische Structur zeigte. Für diesen Körper wurde die Formel $C_{20}H_{28}O_3$ ermittelt; Tschirch schlug vor, denselben Illurinsäure zu nennen, weil er kurz zuvor in grösserer Menge aus Illurinbalsam dargestellt worden war. Die begleitenden amorphen Harzsäuren, die den Hauptbestandtheil des Copaïvaharzes ausmachen, konnten nicht analysirt werden. Illurinsäure wurde in einer Ausbeute von 1 bis 1,5 % aus dem untersuchten Copaïvabalsam gewonnen.

Für die *Prüfung von Copaïvabalsam auf Gurjunbalsam* schlägt E. Merck[1]) folgendes Verfahren vor: In eine Lösung von 5 Tropfen Copaïvabalsam in 15 cc Eisessig giebt man 5 Tropfen Salpetersäure (spec. Gew. 1,4). Diese Lösung darf sich nach einstündigen Stehen nicht rosaroth färben, während bei Gegenwart von Gurjunbalsam eine deutliche rosarothe Färbung auftritt. Die vom D. A.-B IV als Maximum gestattete Esterzahl 8,4 hätte nach Merck auf 11,2 erhöht werden können.

Balsamum Copaïvae. Gehe & Co.[2]) erheben Bedenken gegen die Forderung des D. A.-B. IV, dass der Copaïvabalsam mit Petroleumbenzin eine klare, allenfalls leicht opalisirende Lösung geben soll. Gerade die dicken Balsame, wie sie das Arzneibuch dem specifischen Gewichte nach verlangt, geben mit Petroleumbenzin keinesfalls klare, sondern trübe Lösungen. Die Lösungen setzen auch bald einen nicht unbedeutenden flockigen Bodensatz ab.

Beim *Titriren von Balsamum Copaïvae und Balsamum Tolutanum* empfiehlt Dieterich[3]) die Säurezahl und Verseifungszahl in zwei getrennten Versuchen zu bestimmen, weil der Umschlag

1) E. Merck's Bericht über 1900. 2) Gehe u. Co. Geschäftsber. 1901 April.
3) Helfenb. Annal. 1900.

nur einem geübten Auge deutlich sichtbar ist. Die Unlöslichkeit von Balsamum Tolutanum in Schwefelkohlenstoff, die vom neuen Arzneibuch gefordert wird, ist, wie auch schon Gehe hervorgehoben hat, zu viel verlangt, da auch echte Balsame bis zu 25 % an Schwefelkohlenstoff abgeben. Es wird ein „harter Balsam" meist durch Zusatz von Colophonium erzeugt; diese Verfälschung kann aber auf dem angegebenen Wege durchaus nicht mit Sicherheit nachgewiesen werden. Nach G. Frerichs[1]) ist die von G. Dieterich verlangte getrennte Bestimmung der S-Z und V-Z nicht nöthig, da die Erkennung des Farbenumschlages bei Copaïvabalsam keine Schwierigkeiten macht und die Titration des Tolubalsams nach dem D. A.-B. in einer Weise geschieht, die thatsächlich auf eine getrennte Bestimmung der S.-Z. u. V.-Z. hinauskommt. Bei letzterem Balsam ist, wie bei Perubalsam ein Zusatz von 300 cc Wasser vor der Rücktitration erforderlich.

Phoenin und Phoeniceïn, aus dem sogen. Purpurholz (von *Copaïvera bracteata*) hat E. Kleerekoper[2]) in einer längeren Arbeit näher beschrieben. Das Holz der C. bracteata enthält einen Körper, der sich beim Kochen mit Salzsäure schön intensiv roth färbt. Diesen ursprünglich farblosen Stoff, der sich in den Holzparenchymzellen gelöst vorfindet, nannte Verfasser Phoenin, den durch Salzsäure daraus gebildeten rothen Körper dagegen Phoeniceïn. Für ersteren wurde die Formel $C_{14}H_{16}O_7$ aufgestellt, für letzteren die Formel $C_{14}H_{14}O_6$. Das Phoenin verliert demnach beim Uebergang in Phoeniceïn 1 Molekül Wasser.

Falsche Ratanhiawurzel kam Ende vorigen Jahres von Peru aus auf den englischen Markt. Ihrem makroskopischen und mikroskopischen Charakter nach kann dieselbe von einer Krameriaart nicht abstammen. Sie ähnelt vielmehr, wie P. H. Marsden[3]) mittheilt, der vor Jahren nach London gebrachten, von Holmes und Feuilloux näher beschriebenen Guajaquil-Ratanhia, deren Stammpflanze noch nicht mit Bestimmtheit festgestellt werden konnte. Die neue Ratanhia bildet kegelförmig zulaufende, zum Theil gedrehte, mit Blatt- und Stengelresten versehene, 5—9 cm lange, verhältnissmässig dünne Wurzeln. Sie zeigt eine unebene, schuppige, rothbraune, längsgestreifte, zum Theil auch mit Querringen versehene Rinde und bricht mit kurzen Fasern. Auf dem Querschnitt sieht man eine äussere Korkschicht aus flachen Zellen, darunter ähnlich geformte Zellen mit rothem Farbstoff. Daran schliesst sich lockeres Parenchymgewebe aus dünnwandigen, polygonalen Zellen. Die aus 1—5 Zellreihen bestehenden Markstrahlen treten zwischen den Gefässbündeln deutlich hervor. Letztere sind keilförmig und zeigen weite, auf dem Querschnitt stufenförmig verdickte Holzgefässe. In der gesammten Wurzel, am wenigstens in den Markstrahlen finden sich Krystalle ver-

1) Apoth. Ztg. 1901.
2) Nederl. Tijdschr. v. Pharm. 1901, August/October.
3) Pharm. Journ. 1901, No. 1612, d. Pharm. Ztg. 1901, 471 (Abbldg.).

streut. Sie zeigt keinen bestimmten Geruch, schmeckt dagegen stark zusammenziehend. Eine chemische Untersuchung dieser falschen Ratanhia steht noch aus.

Falsche Sennesblätter beschrieb E. M. Holmes[1]). Es kamen vor einiger Zeit zwei Sendungen von Sennesblättern auf den Londoner Markt, welche nach ihrem Aussehen an Tinevelly-Blätter erinnerten, sich aber durch eine dunklere Farbe und durch die abgerundeten Blattenden von diesen unterschieden. Die erste Sendung bestand aus 36 Säcken, durchschnittlich je 135 engl. Pfund enthaltend, die zweite Sendung brachte 39 Säcke mit je 147 Pfund. Beide Sendungen kamen von Madras. Die Fiederblättchen waren 3 bis 3,5 cm lang und 8 bis 10 mm breit, trugen meist noch einen etwa 2 mm langen Stiel und zum Theil eine 2 mm lange Spitze am runden Ende. Die Spitze bricht leicht ab und war nur noch an einigen Blättchen vorhanden. Die Oberseite der Blättchen ist bräunlich gefärbt, die untere Seite erscheint grün oder bläulichgrau. Die Mittelnerven sind auf der Unterseite der Blättchen dünner und dunkler gefärbt und treten deutlicher hervor als auf der Oberseite. Der Mittelnerv der Blättchen ragt unterseits über die Blattfläche hervor, die netzaderige Nervatur ist auf der Unterseite deutlich zu sehen, auf der Oberseite ist sie weniger sichtbar. Im Geruch und Geschmack gleichen sie den Sennesblättern. Sie sind ganz kahl, einige erscheinen glänzend, als ob sie an der Oberfläche eine Art Wachs ausgeschieden hätten. Die Blätter der einen Sendung enthielten einige Tinevelly-Blätter beigemengt, in der anderen fanden sich Reste der Hülsen von Cassia angustifolia, obgleich keine Blätter derselben beigemischt waren. In den Säcken wurden auch Blattspindeln und einige ganze flache, braune Früchte gefunden. Dieselben waren etwa 10 cm lang, 8 bis 9 mm breit und enthielten etwa 16 Samen. An der Blattspindel waren die Ansätze von 10 bis 11 Paaren Fiederblättchen zu erkennen. Beim Vergleich der Blätter mit denjenigen der Gattung „Cassia" in Hoockers „Flora of British India" zeigte es sich, dass dieselben von Cassia montana Heyne (C. setigera DC.) abstammen. Die Idendität wurde auch mittelst des Herbariums der Linnean Society und desjenigen von Kew festgestellt. Als Hauptunterschiede dieser falschen Sennesblätter von Tinevelly-Blättern sind hervorzuheben: die stumpfen oder abgerundeten Enden, die ausgebuchteten Winkel der Seitennerven, das auf der Unterseite deutlich sichtbare Adernetz, das Vorhandensein der — wenn auch oft abgebrochenen — Spitze der Blättchen und die Zahl der Blattansatzstellen an der Spindel, welche bei Cassia montana für 10 bis 15 Paar vorhanden sind, während bei Cassia angustifolia immer nur 6 bis 8 Paar vorkommen, Die Arbeit findet durch mehrere Abbildungen eine lehrreiche Stütze.

Im Anschluss an vorstehende Mittheilung beschrieb Henry

1) Pharm. Journ. 1901, S. 646.

G. Greenish[1]) *die Histologie der Cassia montana Heyne.* Der Querschnitt eines Blättchen zeigt eine obere Epidermis mit grossen Zellen. Die Cuticula ist dick und mit Wachskügelchen bedeckt. Jede Zelle enthält reichliche Mengen Schleim, sodass bei der Untersuchung in Wasser das Lumen sehr klein erscheint. Palissadengewebe ist auf beiden Seiten vorhanden, auf der Oberseite ist es indessen reichlicher ausgebildet. Das Palissadengewebe der Oberseite besteht aus zwei bis fünf Reihen über einander liegender, meist lang gestreckter, schmaler Zellen. Die Länge jeder Zellreihe beträgt 100 bis 110 μ, während der Durchmesser der einzelnen Zelle nur 7—10 μ ausmacht. Viele Zellen enthalten kleine, aber sehr deutlich zu erkennende Krystalldrusen von Calciumoxalat, in einigen ist Oel vorhanden, welches sich in kleine Tröpfchen trennt, wenn man den Schnitt mit geeigneten Reagenzien behandelt. Diese Merkmale sind sehr charakteristisch und zur Unterscheidung von anderen Blättern werthvoll. Das Schwammparenchym ist etwa 70 μ dick. Lufträume sind ziemlich reichlich vorhanden, das Gewebe enthält nur stellenweise eine Krystalldruse von Calciumoxalat. Das untere Palissadengewebe ist etwa 30 μ dick und besteht aus zwei Zellreihen; hier und da finden sich Krystalldrusen eingelagert. Die untere Epidermis ist der oberen ähnlich, doch sind die Zellen kleiner, und viele enthalten keinen Schleim. Der Mittelnerv der Blättchen ähnelt in seiner Structur derjenigen der Blättchen, von Cassia angustifolia, unterscheidet sich aber von dieser durch die pericyklischen Stränge, welche weniger stark verdickt und nicht verholzt sind. Von oben gesehen erscheinen die Zellen der oberen Epidermis vieleckig, dünnwandig, sie besitzt keine Spaltöffnungen und ist frei von Haaren. Die Zellen messen in der Länge 30—45 μ und etwas weniger in der Breite. Die Zellen der unteren Epidermis sind kleiner. Auf der Unterseite sind zahlreiche Spaltöffnungen, aber keine Haare vorhanden. Das Pulver dieser falschen Sennesblätter kennzeichnet sich durch die völlige Abwesenheit von Haaren; man findet auch unter dem Mikroskop Reste der oberen Epidermis, die keine Spaltöffnungen enthält. Sehr charakteristisch sind die kleinen Krystalldrusen von Calciumoxalat; sie zeigen sich dicht über das ganze Gesichtsfeld zerstreut. Ausserdem ist als besonderes Merkmal das aus mehreren Zellreihen bestehende Palissadengewebe anzusehen. Reste der pericyklischen Stränge können an ihren dünnen Wandungen und den in Reihen angeordneten, Krystalle führenden Zellen erkannt werden. Den in dem Pulver vorhandenen Schleim kann man durch geeignete Färbungen leicht sichtbar machen.

Beitrag zur Kenntniss der wirksamen Bestandtheile der Sennesblätter; von E. Aweng[2]).

Der Aschengehalt der Folia Sennae wurde von C. G. Greenish[3]) für officinelle Alexandriner Blätter zu 11,4—14,3 % bestimmt.

1) Pharm. Journ. 1901, S. 694. 2) Apoth. Ztg. 1901, 829.
3) Pharm. Journ. 1900, No. 1605; d. Pharm. Ztg. 1901, 380.

In Abfällen wurden sogar 17,56 und 19,63 % Asche gefunden. Letzterer Umstand bestätigt die Befunde von K. Dieterich und Ramford, wonach mit der Feinheit der Zerkleinerung der Aschegehalt der Drogen in der Regel bedeutend steigt. In Tinevellysenna fand Verfasser 9,73—13,0 % Asche (in Abfällen und ganz minderwerthigen Sorten bis zu 20,5 %). Ferner wurden nachgewiesen in Bombaysenna 11,94 %, in Mekkasenna (von C. angustifol.), die als Alexandrinische angeboten war, 11,72 %, in den Blättern von Cassia obovata 14,9 % und in denen von C. holostericea 13,55 % Asche. Sämmtliche untersuchten Proben waren vorher bei 105° getrocknet. Die Stengel und Schoten der verschiedenen Sennaarten zeigten einen bedeutend niedrigeren Aschengehalt, z. B. die Stengel von Alexandriner Blättern 8,21 %, von Tinevellyblättern 7,32 %, In den Schoten der officinellen Senna wurden nur 5,56 % Asche gefunden. Da einer Anzahl der untersuchten Proben nachweislich geringe Mengen feiner Sand anhaftete, empfiehlt Greenish für die Werthbestimmung der Sennesblätter nicht nur die Festsetzung des Höchstgehaltes an Asche, sondern auch die Forderung, dass die Asche der Droge beinahe vollkommen in Salzsäure löslich sei. Auch in dieser Arbeit wird übrigens noch ausdrücklich darauf hingewiesen, dass mit dem Grade der Zerkleinerung der Aschengehalt der Sennesblätter steigt.

Caprifoliaceae.

Ueber ein neues Alkaloïd aus Sambucus nigra; von F. Malméjac[1]). Im Hinblick auf die bekannte schweisstreibende und abführende Wirkung der Blätter und der Rinde von Sambucus nigra versuchte der Verfasser nach dem Verfahren von Stas ein etwa vorhandenes Alkaloïd aus den erwähnten Theilen der Pflanze zu isoliren. Zu diesem Zwecke digerirte er 75 g der grob gepulverten Rinde eine Stunde lang mit 400 cc Weingeist von 95°, der mit Weinsäure angesäuert war, bei 75° C. auf dem Wasserbade, filtrirte den alkoholischen Auszug ab und dampfte denselben bei mässiger Temperatur (30° bis 35°) ein. Er gewann so ein schwarz gefärbtes, kräftig nach Hollunder riechendes Extract, das sich fast vollständig in Wasser löste. Die saure Mischung wurde wiederholt mit Aether geschüttelt und nach dem Abgiessen des Aethers mit Natriumbicarbonat versetzt bis zur alkalischen Reaction. Hierauf wurde die Flüssigkeit wieder mit Aether ausgeschüttelt. Die ätherische Lösung hinterliess beim freiwilligen Verdunsten auf dem Uhrglase kleine, längliche Krystalle, die aber an der Luft bald zerflossen. Die gebildeten Tröpfchen wurden unter dem Exsiccator bald wieder krystallinisch. Die Lösung derselben gab mit den gebräuchlichen Reagenzien Alkaloidreactionen. Sie schmecken sehr bitter und hinterlassen auf der Zunge ein sehr lebhaftes Brennen. Neben dem Alkaloïd

1) Journ. Pharm. et Chim. 1901, 14, S. 17, d. Apoth. Ztg. 1901, 484.

wurden gefunden: Gerbstoff, ein abführend wirkendes Harz, welches denselben Geruch wie Skammonium besitzt, und ein gelbbräunliches, stark nach Hollunder riechendes Oel. Aus den Blättern wurden auf dem gleichen Wege dieselben Körper gewonnen. Der Verfasser will seine Untersuchungen fortsetzen. Das neue Alkaloïd nennt er „Sambucin".

Caryophyllaceae.

Arenaria (Spergularia) rubra wird nach E. Merck[1]) auf Malta, Sicilien und in Algier seit langer Zeit als werthvolles Mittel gegen Blasen- und Steinleiden angewendet. Das Extractum Arenariae fluidum und aquosum spissum werden aus dem ganzen Kraute hergestellt.

Celastraceae.

Untersuchung der Catha edulis. Das Kat der Araber und Abessynier gehört zur Familie der Celastrineen. Es bildet seit Jahrhunderten ein beliebtes und unentbehrliches Genussmittel der dortigen Völkerstämme analog dem Opiumgenuss der Chinesen, dem Haschisch der Inder oder dem Betelkauen der Indianer. A. Beitter[2]) konnte aus demselben ein Alkaloïd gewinnen, anscheinend von der Zusammensetzung $C_{10}H_{18}N_2O$, welches Katin genannt wurde. Ausserdem enthält Catha edulis noch Gerbsäure, Mannit und ätherisches Oel.

Compositae.

Herba Baccharis cordifoliae, von *Baccharis cordifolia Lam.*, (Compositae), stammt aus Argentinien und Uruguay und heisst dort Mio-Mio. Die Droge enthält ein giftiges Alkaloïd, dem Pedro Arata den Namen *Baccharin* gegeben hat. Welcher Klasse von Giften das Alkaloïd zuzuzählen ist, konnte bisher mit Sicherheit noch nicht bestimmt werden, weil die Vergiftungssymptome des dieser Pflanze zum Opfer gefallenen Viehes nicht genügend beschrieben worden waren[3]).

Die frische Wurzel von *Echinacea angustifolia* DC. Familie Compositae, Heimath: Nord-Amerika, steht bei den Sioux-Indianern als Mittel gegen Schlangenbiss in hohem Ansehen. Nach einer neueren Mittheilung von Stinson[4]) besitzen wir aber in dieser Droge, welche auch als Sialagogum wirken soll, nicht nur ein mildes, ungiftiges Antisepticum, sondern vor allem ein Aphrodisiacum, das bei erhaltener Potenz wie bei Pseudo-Impotenz Erectionen auszulösen vermag. Die Droge wurde bisher innerlich bei Malaria, Typhus, Magenkrankheiten etc. verordnet; äusserlich

1) E. Merck's Bericht über 1900. 2) Arch. der Pharm. 1901, 17.
3) E. Merck's Bericht über 1900. 4) The Pharm. Era Bd. I, No. 3, S. 85.

bediente sich Stinson einer wässerigen Lösung des Fluidextractes (1:3) als Aphrodisiacum. Das Extract wirkt als Stimulans des Kapillarkreislaufes; auf seine Application stellt sich das Gefühl eines leichten aber durchdringenden Brennens ein. Innerlich giebt man das Fluid-Extract in Dosen von 0,3 bis 0,6 g mit Wasser vermischt [1]).

Als eine Pflanze von wunderbarer Heilkraft beschreibt Poisson [2]) die *Siegesbeckia orientalis L.*, eine Composite, die in den Tropen weit verbreitet ist. Sie wird nicht viel über 1 m hoch und enthält in allen Theilen eine grosse Saftmenge. Von Auffray wurde aus der Pflanze ein krystallisirter Körper isolirt, der dem Arzt Daruty zu Ehren, welcher die therapeutische Wirkung der Pflanze untersuchte, mit dem Namen Darutin bezeichnet wird. Sie wird angewandt als Abführmittel, gegen Scropheln, gegen Syphilis, Gicht, gewisse Hautkrankheiten, Kopfgrind, Flechten; die zerstossenen Blätter legt man auf Geschwüre auf, das Decoct dient zu Waschungen.

Convolvulaceae.

Bestimmung des Harzgehaltes in den Jalapenknollen. Aehnliche Beobachtungen wie Fromme [3]) machte auch Schweissinger [4]). Derselbe empfiehlt folgende einfache Methode zur Bestimmung des Harzgehaltes der Jalapenknollen. 10 g des feinen Pulvers werden in einem Schüttelcylinder mit 100 cc Weingeist übergossen und 24 Stunden unter häufigem Schütteln bei etwa 30° ausgezogen. Darauf pipettirt man 50 cc ab, verdunstet den Weingeist, wäscht das Harz mit Wasser aus, trocknet und wägt. Auf diese Weise fand Schweissinger in Jalapenknollen, welche nach dem D. A.-B. IV 9,6 % Harz lieferten, 12,00 % Harz.

Der Harzgehalt der Jalapenwurzel geht nach Untersuchungen von Umney von Jahr zu Jahr immer mehr zurück. Es liegt dies wahrscheinlich daran, dass die Cultur der Pflanzen geändert worden ist, bezw. dass dieselben jetzt z. Th. unter anderen Bedingungen wachsen als früher. Nicht ganz ausgeschlossen erscheint es nach des Verf. Erfahrungen auch, dass man den Knollen schon vor dem Export einen Theil ihres Harzes entzieht. Umney fand unter 13 Mustern nur 2 mit mehr als 11 % Harz; der Gehalt ging bei den anderen herunter bis zu 5,4 %. Das D. A-B. IV hat diesen Verhältnissen nicht Rechnung getragen, den verlangten Harzgehalt vielmehr von 7 auf 9 % erhöht, obgleich schon früher in der Fachpresse ähnliche Beobachtungen über den Rückgang des Harzgehaltes bekannt gegeben worden sind. Es finden sich eben im deutschen Handel noch genug Wurzeln, die mindestens 9 % Harz enthalten. Die Aufforderung des Verfassers, der Cultur und den Wachsthumsbedingungen des Exogonium Purga etwas

1) E. Merck's Bericht über 1900. 2) Bull commerc. 1900, S. 465.
3) dies. Ber. 1900, S. 55. 4) Pharm. Centralh. 1901, S. 1.

mehr Aufmerksamkeit zu schenken, erscheint aber jedenfalls beachtenswerth.

In einer Arbeit, betitelt *einige Notizen über Jalape*, berichtete Alfred Heineberg[1]) über die Resultate, welche er bei der Feststellung des specifischen Gewichtes, der quantitativen mikroskopischen Bestimmung der Oxalatkrystalle und der Stärke in Jalapenknollen erhalten hat. Er fand, dass das specifische Gewicht der Knollen um so höher ist, je mehr sie Oxalatkrystalle enthalten, und dass eine Zunahme der Oxalatkrystalle mit einer Zunahme des Harzgehaltes Hand in Hand geht wenn auch nicht in proportionalen Verhältnissen. Hingegen ist der Stärkegehalt um so geringer, je besser die Qualität der Jalapenknollen ist.

Ueber eine Analyse des natürlichen Scammoniums berichtete P. Guigues[2]) wonach er, mit einer Nachprüfung der diversen diesbezüglichen Untersuchungsmethoden, die alle auf der Anwendung von Aether beruhen, beschäftigt, die widersprechendsten Resultate hierbei constatiren musste. So ergaben sich bei der Analyse ein und desselben Scammoniums je nach der Menge und dem specifischen Gewicht des angewandten Aethers Differenzen von 46—77 %. Da nun durch ein solches Resultat ein vollkommen reines Scammonium leicht in den Verdacht kommen kann, verfälscht zu sein, so giebt er eine neue, ausführliche Methode an zur Werthbestimmung dieses Harzes, die hauptsächlich darin besteht, dass man Proben von 1—2 g, aus verschiedenen Harzkuchen des zu untersuchenden Scammoniums entnommen, pulverisirt, mischt und nun in einen Glaskolben bringt, der etwas lauwarmes Wasser enthält. Hierbei bildet das Harz eine gleichmässige Emulsion, die nun durch mehrmaliges Uebergiessen mit 95 % Alkohol vollkommen alles Lösliche an diesen abgiebt. Die alkoholischen Lösungen werden nach dem Filtriren abgedampft und das bei 100° getrocknete Harz gewogen. Auch bezüglich der Reinheit des Harzes macht Guigues Mittheilungen, indem er mit Rücksicht darauf, dass Scammonium häufig durch Zusatz von Resina Guajaci, Colophonium, Mastix, Sandarak und Resina Jalapae verfälscht wird, die zum Theil schon bekannten Prüfungsmethoden erwähnt. Von diesen sei nur angeführt, dass sich die Anwesenheit von Resina Guajaci im alkoholischen Auszug bei Zusatz von Wasserstoffsuperoxyd oder Eisenchloridlösung durch eine blaue, bei Zusatz von Natriumhypochlorit durch eine grüne Färbung nachweisen lassen würde. Colophonium lässt sich beim Verbrennen des Harzes durch einen charakteristischen Terpentingeruch erkennen. Eine von anderer Seite angegebene Reaction, nämlich die Scharlachfärbung durch H_2SO_4, ist insofern nicht mehr zu verwenden, da auch Jalapin in derselben Weise reagirt. Andere Harze lassen sich auch leicht erkennen: Löst man das Untersuchungsobject in einer heissen, alkalischen Lösung und neu-

1) Americ. Journ. of Pharm. 1900, S. 528.
2) Bull. d. Scienc. Pharm., Oct. 1901; d. Pharm. Ztg. 1901, 1015.

tralisirt diese nach dem Erkalten durch eine Säure, so bleibt das Scammonium gelöst, während sich andere Harze ausscheiden würden. Ausserdem räth Guigues noch zu einer Aschenbestimmung, da häufig Verfälschungen mit Sand usw. vorliegen. Als äussere Kennzeichen der Güte werden Porosität, schnelle Emulgirbarkeit, leichtes Gewicht sowie glänzender Bruch angegeben. Schliesslich wird noch die Frage erörtert, wodurch diese grossen Differenzen bei Anwendung verschiedener Mengen Aether entstehen können. Guigues glaubt sie zum Theil dadurch erklären zu können, dass neben den drei Scammonium liefernden Pflanzen Convolvulus Scammonia L., C. farinosus L. und C. hirsutus Stev. vielleicht noch C. turpethum L. mitgesammelt und zur Gewinnung des Milchsaftes mitverwendet wird, wodurch das in Aether unlösliche Turpethin in das Scammonium gelangt. Weitere Untersuchungen in dieser Beziehung behält er sich vor.

Zur quantitativen Bestimmung des Scammoniums für Handelszwecke verfährt man nach Aslanoglou [1]) folgendermaassen. Zu einer abgewogenen Menge Scammonium giebt man etwas Aether und zur rascheren Lösung etwas warmes Wasser. Man lässt absitzen und filtrirt durch Watte. Zum Rückstande giebt man mehr Aether und filtrirt, ebenso ein drittes Mal. Man wäscht die Watte mit warmem Aether aus und setzt genügend Terpentinöl zu. Dann lässt man stehen, bis ein öliger Niederschlag sich absetzt, der nur aus Scammonium besteht. Das Aether-Terpentinölgemisch wird abgegossen, das ausgefällte Scammonium nur mit frischem Terpentinöl ausgewaschen, auf dem Wasserbade vorsichtig abgedampft und gewogen. Zur Bestimmung der erdigen, unlöslichen Substanzen wird das Wattefilter getrocknet, verbrannt und gewogen. Dabei muss die Asche der Watte bekannt sein. Das Aether-Terpentinölgemisch enthält die fremden Gummiharze.

M. Beulaygue [2]) stellte anatomische und chemische Untersuchungen der Soldanelle, *Calystegia soldanella* (Convolvulaceae) an und fand, dass neben den gewöhnlichen secundären Holz- und Bastelementen und dem für die Convolvulaceen charakteristischen inneren Baste in allen Geweben der Pflanze mit Ausnahme des Holzes zahlreiche Secretbehälter vorhanden waren. Stärke zeigte sich in der Rinde und im Marke des Rhizomes. Die chemische Bearbeitung ergab neben den allgemein vorkommenden Bestandtheilen, wie Gerbsäure, Salze, Stärke usw., das Vorhandensein einer kleinen Menge einer reducirenden Glucose, 0,94 % Oel, 1,63 % einer fettigen Masse und ca. 12 % eines Harzes, welchem Verfasser die purgirende Wirkung der Soldanelle zuschreibt. Er stellte nach eigenem Verfahren das Harz rein dar durch fünfmaliges, je drei Tage langes Maceriren mit 90 %igem Alkohol. Nach Abdestilliren dieses letzteren, Wiederauflösen des Rückstandes in einer kleinen Menge Alkohol, Ausfällen des Harzes mit

1) Chem. Ztg. 1901, Rep. 117.
2) Repert. de Pharm. 1901, 9, 393; d. Pharm. Ztg. 1901, 849.

viel Wasser und mehrmaligem Wiederholen dieses Verfahrens erhält man schliesslich ein bernsteingelbes, saures Harz von angenehmem Geruch, welches sich leicht in Alkohol, Aether, Chloroform und Essigsäure löst und in letzterer Lösung optisch rechtsdrehend wirkt. Schmelzpunkt 113° C. Mineralische Säuren färben es roth, Salpetersäure citronengelb. Das Pulver der Soldanelle wirkt bei Erwachsenen in Dosen von 3—4 g abführend, ebenso das Harz, das für Erwachsene à 1,5 g, für Kinder die Hälfte, in Pillenform, als Tinctur oder Emulsion verordnet werden kann.

Cordiaceae.

Ueber einen krystallisirenden Körper aus Cordia excelsa; von H. Thoms[1]). Der Vortragende berichtete über einen in der Rinde und den Blättern eines Baumes des brasilianischen Urwaldes, der Cordia excelsa, vorkommenden krystallisirenden Körper. Dieser wurde ihm von Dr. Th. Peckolt in Rio de Janeiro unter dem Namen Cordianin übersandt. Zur Darstellung des Körpers waren die frischen Blätter oder die Rinde mit heissem Alkohol vom spec. Gew. 0,847 erschöpft, das durch Abdampfen des Alkohols erhaltene Extract in heissem Wasser gelöst und die filtrirte wässrige Lösung zur dünnen Syrupdicke eingedunstet. Nach dem Erkalten schieden sich die Krystalle des Cordianins aus. Frische Blätter lieferten 0,266 %, die frische Rinde 0,78 %. Nach mehrmaligem Umkrystallisiren aus Alkohol stellt der Körper farblose Säulen dar, die sich als stickstoffhaltig erwiesen. Die Elementaranalyse lieferte auf die Formel $C_4H_6N_4O_3$ stimmende Werthe. Die Krystalle schmelzen gegen 224° unter Gasentwicklung. Eine Probe wurde in einem Glasröhrchen der trocknen Destillation unterworfen; hierbei entstand im Wesentlichen Cyanammon. Zusammensetzung, Eigenschaften und Verhalten des Körpers lassen keinen Zweifel bestehen, dass das „Cordianin" identisch ist mit dem Allantoïn, jenem Körper, welcher zuerst im Fruchtwasser des Rindes und dann des Menschen aufgefunden wurde und auch im Harn der Neugeborenen und saugender Kälber beobachtet worden ist. In geringerer Menge soll Allantoïn auch im normalen Harn vorkommen, mehr im Harn von Schwangeren. Es entsteht bei der Oxydation der Harnsäure. Im Pflanzenreich ist das Allantoïn bisher von E. Schulze und Barbieri beobachtet worden, und zwar in jungen, in Wasser gezogenen Platanentrieben (von Platanus orientalis), von E. Schulze und Bosshard in der Rinde von Aesculus hippocastanum. Bisher scheint nach dem Vorkommen des Allantoïns im Pflanzenreich wenig gefahndet zu sein. Es wird wahrscheinlich ein häufigeres sein, als man glaubt, und das wäre in physiologischer Hinsicht interessant. Das Allantoïn

---

1) Vortrag geh. a. d. Naturforscherversammlung Hamburg 1901; d. Pharm. Ztg. 1901, 775.

des Pflanzenreiches wird wohl als Zersetzungsproduct pflanzlichen Eiweisses betrachten werden können, ebenso wie die dem Allantoïn nahestehenden Verbindungen Harnstoff und Harnsäure als Endzersetzungsproducte beim thierischen Stoffwechsel gelten. Ob die Pflanze das Allantoïn weiter bis zum Harnstoff abzubauen vermag, ist bisher nicht festgestellt worden. Es ist aber wenig wahrscheinlich. Denn als bemerkenswerth muss die Thatsache angeführt werden, dass im Harn der pflanzenfressenden Vögel der Harnstoff fehlt, im Harn der fleischfressenden Vögel hingegen vorhanden ist.

Cornaceae.

Champenois[1]) fand in den Samen von *Aucuba japonica* eine grosse Menge Rohrzucker, ausserdem enthalten die Samen ein Galactan, ein Mannan, sowie ein Pentan, welche unter dem Einflusse verdünnter Mineralsäuren Galactose, Mannose und eine wahrscheinlich mit Arabinose identische Pentose lieferten.

Cruciferae.

Ueber den Senfölgehalt der Senfsamen des Handels äussern sich die Helfenberger Annalen folgendermaassen: Im Allgemeinen haben alle von uns untersuchten Senfsorten einen durchschnittlichen Gehalt von 1 % ätherischem Oel ergeben, wobei der kleinkörnige, türkische Senf, weiterhin der holländische Senf und auch der italienische durch einen relativ hohen Gehalt an Senföl ausgezeichnet ist. Ueberhaupt scheinen unseren Erfahrungen nach die kleinkörnigen Sorten mehr Oel zu enthalten als die grosskörnigen. Der Gardalsenf, eine Spielart des russischen, ist völlig minderwerthig; wenig zu empfehlen ist auch der russische Senfkuchen, der in Rücksicht darauf, dass er wenig fettes Oel enthält, entschieden im Verhältniss mindestens 1,5 % ätherisches Oel haben müsste. Die indische Senfsaat wird im Allgemeinen im Handel als geringwerthig bezeichnet, ihr Gehalt an ätherischem Oel ist auch nicht sehr hoch, wenngleich der Gehalt für die Anforderungen des D. A.-B. IV genügt. Unserer Ansicht nach ist die Forderung des Arzneibuches mit 0,6 % Senföl entschieden zu mild. Auch möchten wir für die Methode des Arzneibuches der Sicherheit halber empfehlen, nach dem 24stündigen Stehen der Thiosinaminlösung ein halbstündiges Erwärmen vorzuschreiben. Unter Umständen kann es sonst vorkommen, dass zu niedrige Werthe erhalten werden. Der Gehalt der Senfsorten an fettem Oel beträgt ca. 30 %, der Gehalt an ätherischem Oel scheint hierzu in keinem Verhältniss zu stehen. Asche und Wassergehalt liegen im Allgemeinen in engen Grenzen, erstere beträgt durchschnittlich rund 5 %, letzterer 7,5 %. Es wäre für eine Neuausgabe des

1) Journ. de Pharm. et de Chim. 1901 XIV, S. 188.

Arzneibuches wünschenswerth, wenn auch Asche und Wassergehalt in diesem Sinne Berücksichtigung fänden.

Ein Isosulfocyanat in den Samen von Brassica Napus hat Sjollema[1]) aufgefunden. An Raps- und Senfkuchen, auf deren Genuss Viehvergiftungen zurückgeführt wurden, konnte er nichts anderes Auffälliges bemerken, als einen sehr starken Geruch nach Senföl beim Uebergiessen mit warmem Wasser, der auch längere Zeit anhielt, wie bei anderen Rapskuchen. Auch stand der starke Geruch nicht im Einklange mit dem Senfölgehalte der Kuchen. Bei der Isolirung des in dem vom fetten Oele befreiten Rapssamen enthaltenen Senföles wurde ein farbloses, stark lichtbrechendes Oel von rettigartigem Geruche, der zugleich an Allylsenföl erinnerte, erhalten. Specifisches Gewicht 0,9933, Siedepunkt 174° C. Nach der Analyse und Dampfdichtebestimmung war es ein Crotonylsenföl, C_4H_7NCS. Mit Ammoniak lieferte es einen Thioharnstoff, $CSN_2H_3C_4H_7$, der weder mit dem von Hofmann, noch mit dem von Charon aus Crotonylsenföl dargestellten Thioharnstoff identisch ist, da der Schmelzpunkt viel niedriger, bei 64° C., liegt. Nach vergleichenden Bestimmungen der Molekularrefractionen von Allyl- und Crotonylthioharnstoff kommt dem Crotonylsenföl wahrscheinlich die Structurformel $CH_2 = CHCH_2CH_2—N:C:S$ zu.

Erysimin nennen Schlagdenhauffen u. Reeb[2]) ein neues Glycosid, welches sie aus den Samen von Erysimum aureum, einer zu den Cruciferen gehörenden Garten-Zierpflanze, isoliren konnten. Das Erysimin $C_4H_7O_2$ stellt eine amorphe, blassgelbe Masse dar, ist in Wasser und Alkohol in allen Verhältnissen löslich, in Aether Chloroform, Benzol, Schwefelkohlenstoff unlöslich. Das Erysimin ist ein starkes Herzgift; es ist schwach hygroskopisch und schmilzt bei 190°.

Cucurbitaceae.

Der *Aschengehalt der Coloquinthenfrüchte* beträgt nach Greenish[3]) 4,4 bis 5,9 %. In den reifen Samen wurden 2,16—3,19 % Asche gefunden, die unreifen Samen enthalten beinahe das Doppelte, die Pulpa enthält dagegen 9,6—13,4 % Asche. Bei einer ganz minderwerthigen Sorte sank der Aschengehalt auf 8,62 %. Das Pulver zeigte stets den gleichen Aschengehalt da die Pulpa eine ganz gleichmässige Structur besitzt und nicht wie andere Drogen Bestandtheile von wechselndem Aschengehalt zeigt.

Cupressaceae.

Die Herba Sabinae des französischen Handels stammen, wie E. Collin[4]) durch zahlreiche Untersuchungen nachgewiesen hat,

1) d. Chem. Ztg. 1901, Rep. 241. 2) Chem. Ztg. 1900 24, 1022.
3) Pharm. Journ. 1901, 1695.
4) Journ. de Pharm. et Chim. 1901, No. 7; d. Pharm. Ztg. 1901, 381.

nicht von dem bekannten Juniperus Sabina ab, sondern von Juniperus Phoenicea. Die Zweige bezw. Zweigspitzen dieser Juniperusart ähneln im Aeusseren allerdings dem eigentlichen Sadebaum, sind aber dicker und zeigen die einzelnen Blättchen nicht gegenständig, sondern wechselständig, was besonders auf dem vergrösserten Querschnitt der Zweige sichtbar wird. Bei J. Sabina sieht man zwei gegenüberstehende, symmetrische, mehr oder weniger dem eigentlichen Holzkörper anhängende Blattquerschnitte, während bei J. Phoenicea 3 oder 4 Blätter dachziegelartig um die Achse herum angeordnet sind. Auch die Früchte von J. Phoenicea unterscheiden sich von denen des J. Sabina; sie sind gelb bis rothgelb gefärbt. Auf dem Querschnitt von J. Phoenicea fallen, abgesehen von der Dreitheilung, welche durch die der Achse anhaftenden 3 Blätter (an Stelle von 2 bei J. Sabina) gebildet wird, besonders die mehr oder weniger verdickten, einzelnen oder in Gruppen vereinigten Sklerenchymzellen auf, die in J. Sabina vollkommen fehlen. Sie liegen zu beiden Seiten des Oelcanals und bilden das einzige Unterscheidungsmerkmal für Juniperus Sabina und J. Phoenicea, sofern die Sumitates in gepulvertem Zustande vorliegen. Es ist jedenfalls interessant, dass seit mindestens 20 Jahren im französischen Drogenhandel als Summitates Sabinae bisher unbemerkt eine Droge sich eingebürgert hat, die sowohl in ihrem Aeusseren wie auch durch das Mikroskop von der echten Droge unschwer zu unterscheiden ist. Ob dieselbe gleiche medicinische Wirksamkeit entfaltet wie die Herba Sabinae, wird von Collin leider nicht angegeben.

Bestandtheile des Sandarakharzes. Im Handel befinden sich nach Angaben von Anderson Henry [1]) zwei Arten von Sandarakharzen: einmal das gewöhnliche Sandarak, das von Callitris quadrivalvis (Cupressineae) gewonnen wird, sodann ein ähnliches Harz, das, aus Australien unter dem Namen „Weisstannenharz" oder „australisches Sandarak" exportirt, ein natürliches Ausschwitzungsproduct von Callitris verrucosa ist. Henry untersuchte beide Harze und fand, dass das gewöhnliche Sandarak aus einem Gemisch von Harzsäuren und flüchtigen Kohlenwasserstoffen besteht, welch letztere sich in ein Diterpen und in d-Terpen scheiden liessen. Sodann isolirte er aus demselben Harze zwei Säuren, deren eine, $C_{20}H_{30}O_2$, vom Verfasser i-Pimarsäure genannt wurde; die andere Säure scheint ein Hauptbestandtheil der Tschirch- und Balzer'schen Callitrolsäure zu sein. Da sie ein Lacton von der Zusammensetzung $C_{30}H_{46}O_4$ giebt, dürfte sie der Formel $C_{30}H_{48}O_5$ entsprechen. Das australische Sandarak (von Callitris verrucosa) enthält d-Pinen und die beiden eben erwähnten Säuren. Die Angaben Henry's weichen in mehreren Punkten von den Tschirch- und Balzer'schen Beobachtungen ab und ist die Sandarakolsäure dieser beiden Autoren wahrscheinlich unreine i-Pimarsäure.

---

1) Journ. Chem. Soc. 1901, 79, 1144; d. Chem. Ztg. 1901, Rep. No. 30.

Cupuliferae.

P. Tailleur[1]) berichtete über ein *Glycosid der Buche*. Zerreibt man den hypocotylen Stiel einer keimenden Buche, so bemerkt man deutlich den Geruch nach Wintergreenöl, was das Vorhandensein eines Glycosids und einer Diastase in den Keimlingen wahrscheinlich macht. Verfasser konnte auch ein Glycosid isoliren, vermuthlich identisch mit dem der Gaultheria procumbens. Sobald die Keimpflanze bis zu einer gewissen Entfaltung gelangt ist, verschwindet das Glycosid wieder. Die Keimpflanze von Fagus silvatica enthält somit ein Glycosid und eine Diastase, welche unter der Einwirkung von Wasser Salicylsäuremethylester und durch die Pflanze assimilirte Glycose entstehen lassen.

Cyperaceae.

Von K. Schumann[2]) wurde über *einige neue Arten der Gattung Mapenia aus Afrika* berichtet. *M. amplivaginata*, *M. secans*, *M. dolichostachia* und *M. Deistelii* werden im einzelnen ausführlich beschrieben.

Diosmaceae.

Beiträge zur Kenntniss der Angosturarinden lieferte Max Gamper[3]). Die Ergebnisse der vom Verfasser auf Veranlassung von C. Hartwich ausgeführten Untersuchungen lassen sich in folgende Sätze zusammenfassen: Neben der echten Angosturarinde von *Galipea officinalis* Hanc. sind noch zwei Rinden unter demselben Namen im Handel. Die eine derselben ist sehr häufig und stammt von *Esenbeckia febrifuga* A. Juss. Diese Rinde enthält nicht — wie Oberlin und Schlagdenhauffen angaben — ein, sondern fünf Alkaloïde, von denen das im Phelloderm enthaltene *Esenbeckin* eine scharfe Farbenreaction giebt und daher zur Erkennung der Rinde verwerthet werden kann. Die andere „falsche" Rinde ist seltener und stammt wahrscheinlich von einer Apocynacee, nicht aber von einer Strychnos-Art. Neben der echten Angosturarinde (Cortex Angosturae verus) ist früher auch die von *Cusparia febrifuga* Humb., welche Pflanze Humboldt und Bonpland für die Stammpflanze der echten Angosturarinde hielten, abstammende Crispa-Rinde wiederholt — und auch jetzt noch — im Handel gewesen. Die als Verfälschung der Angosturarinde vorgekommenen Strychnos-Rinden stammen nicht sämmtlich von *Strychnos Nux vomica* L. ab, sondern man kann bei denselben eine zweite unterscheiden, die durch Steinzellen phellodermalen Ursprungs und das Fehlen des Steinzellenringes primärer Rinde ausgezeichnet ist. Neben den Strychnos-Rinden sind als Angosturarinden folgende Rinden beobachtet worden: Cortex Samandurae, von *Samandura*

1) Chem. Ztg. 1901, 490.
2) Notizbl. d. königl. botan. Gartens u. Museums Berlin 1901, S. 104.
3) Inaug.-Dissertation Zürich 1900, Archiv der Pharm. 1900, 568.

indica Gaertner auf den Sundainseln, und Cortex Alstoniae, von *Alstonia constricta* F. v. M. auf Queensland und in New-Südwales. Der analytische Schlüssel zur Bestimmung der elf untersuchten Rinden geht von den Formen, in welchen das Oxalat erscheint, von den Steinzellen und der Markstrahlen aus. Hinsichtlich der Einzelheiten der anatomischen und chemischen Untersuchungen muss auf das Original verwiesen werden.

Folia Jaborandi. Bei der ausserordentlichen Gehaltsverschiedenheit der vorkommenden verschiedenen Jaborandiblätter sind Caesar u. Loretz[1]) dazu übergegangen, ausser der pharmakognostischen Prüfung auch regelmässig die Bestimmung des Pilorkarpingehaltes vorzunehmen und erhielten dabei nach folgender von G. Fromme ausgearbeiteten Vorschrift die besten Resultate: 15 g Pulv. Fol. Jaborandi mittelfein werden mit 150 g Chloroform und 15 g Liq. Ammon. caust. bei häufigerem Durchschütteln eine halbe Stunde macerirt, dann wird das Gemisch auf ein genügend grosses glattes Filter gestürzt und dasselbe mit einer Glasplatte bedeckt. Sobald der Chloroformauszug langsamer abtropft, giesst man etwas Wasser auf das Filter, wodurch ein rasches Filtriren wieder eintritt. Nachdem reichlich 100 g Filtrat gesammelt sind, versetzt man dasselbe mit ca. 1 g Wasser, schüttelt kräftig durch und stellt bei Seite. Es werden hierdurch feine Pulverpartikelchen vom Wasser aufgenommen und die Flüssigkeit wird ganz blank. Nach einer Stunde werden 100 g (= 10 g Blätter) abgewogen, diese hintereinander mit 30—20—10 cc 1 %iger Salzsäure ausgeschüttelt. Diese sauren Ausschüttelungen werden, da sie Chlorophyll, Fett und Harz noch enthalten, mit ca. 20 cc Aether ausgeschüttelt, dann mit Liq. Ammon. caust. übersättigt und mit 30—20—10 cc Chloroform ausgeschüttelt, dieses verdunstet und der Rückstand gewogen. — Zur titrimetrischen Bestimmung kann der Rückstand in etwas Alkohol gelöst, mit Wasser und Hämatoxylin versetzt, dann mit $^1/_{100}$ Normalsäure titrirt werden. 1 cc $^1/_{100}$ Normalsäure = 0,00208 Pilokarpin. Die Angabe des Kommentars von Jehn und Crato, dass Pilokarpin in ähnlicher Weise sich bestimmen lasse wie Atropin in Folia oder Radix Belladonnae ist irrig, da Aether Pilokarpin nur schwer löst und dieses andererseits in Wasser nicht unlöslich ist.

Ericaceae.

Thee aus Blättern der kaukasischen Preisselbeere, Vaccinium Arctostaphylos; von B. Lorenz[2]). In Russland ist die Theeverfälschung stark entwickelt, abgesehen davon, dass demselben gebrauchter Thee beigemischt wird, werden selbst ausschliesslich Blätter der kaukasischen Preisselbeere als Thee verabfolgt. Der Absatz von Thee aus solchen Blättern ist in Russland von der Regierung

1) Caesar u. Loretz, Halle Geschäftsber. 1901, Sept.
2) Apoth. Ztg. 1901, 694.

gestattet, aber nur unter der Bezeichnung „Blätter der kaukasischen Preisselbeere“. Verf. unterzog diesen Thee einer chemischen und mikroskopischen Untersuchung. Die Farbe des Thees war schwarz, derselbe verbreitete einen schwachen, nicht aromatischen Geruch, der Geschmack des Aufgusses war adstringirend. Die chemische Untersuchung ergab:

		In der Trockensubstanz
Wasser	4,035 %	—
Extraxt	39,125 „	40,008 %
Asche	3,950 „	4,116 „
„ unlöslich . .	2,345 „	2,443 „
„ löslich . . .	1,605 „	1,673 „
Gerbst.-Bestandtheile	8,293 „	8,641 „
Arbutin	Spuren	Spuren

Zwecks mikroskopischer Untersuchung wurden die Blätter mit Kalilauge und Chloralhydrat behandelt, dann Glycerin hinzugefügt und bei schwacher Vergrösserung geprüft. Auffallend waren zwei Arten von Haaren, die an den Rändern des Blattes sassen. Die einen waren glatt, die anderen hingegen keulenartig zusammengefaltet. Die Epidermis des Blattes bestand aus einem Zellengewebe mit zackenartigen Rändern. Die keulenartigen Haare unterscheiden die Blätter der Preisselbeeren scharf von den Blättern anderer Pflanzen.

Ueber Rhododendrol, Rhododendrin und Andromedotoxin; von Konstantin Archangelski[1]). Die Blätter der in Sibirien und in Kamtschatka einheimischen gelben Alpen- oder Schneerose, auch Gichtrose genannt, waren früher hier und da als Folia, Herba und Stipites Rhododendri Chrysanthi officinell und wurden als Diureticum und Diaphoreticum, sowie auch gegen Gicht und Rheumatismus gebraucht. Nach Thal enthalten sie das Glycosid Ericolin. In der Absicht, aus den getrockneten Blättern von Rhododendron Chrysanthum Andromedotoxin herzustellen, fand der Verfasser neben diesem und Ericolin zwei neue Körper, von denen der eine ein Glycosid ist und Rhododendrin genannt wird, während der andere offenbar der Kampherreihe angehört und als ein Spaltungsproduct des Rhododendrins anzusehen ist. Der letztere unterscheidet sich von Ericolin und Andromedotoxin durch die schöne rothe Färbung, welche er mit Salpetersäure giebt. Der Verfasser nennt diesen Körper „Rhododendrol“. Zur Darstellung des Rhododendrols wurden die getrockneten Rhododendronblätter mit Wasser extrahirt, die Auszüge mit Bleiacetat versetzt und das Filtrat vom Bleiniederschlage nach Entfernung des Bleiüberschusses mit Schwefelwasserstoff auf ein geringes Volumen eingeengt. Durch wiederholtes Ausschütteln des Extracts mit Aether, Waschen des letzteren mit kalihaltigem und dann mit reinem Wasser wurde nach dem Verdunsten das Rhododendrol als ölige Masse gewonnen, die bald krystallinisch erstarrte

1) Arch. experim. Patholog. und Pharm. 1901, S. 313; d. Apoth. Ztg. 1901, 570.

und durch wiederholtes Umkrystallisiren aus warmem Wasser leicht rein erhalten werden konnte. Das Rhododendrol bildet in reinem Zustande lange, farblose Krystallnadeln oder rosettenartig angeordnete Krystallbüschel von schwach bitterem Geschmacke; es schmilzt nach dem Trocknen über Schwefelsäure im Vacuum bei 79,5 bis 80° und erstarrt wieder krystallinisch bei 55 bis 52°. In kaltem Wasser ist es im Verhältniss von etwa 1:200 löslich. Die in der wässerigen Lösung durch Salpetersäure verursachte Rothfärbung wird durch Alkalien in Gelb umgewandelt. Die Reaction mit Salpetersäure ist sehr empfindlich, das Rhododendrol kann daher — wie das Brucin — zum Nachweise von Salpetersäure und Nitraten dienen. — Das Rhododendrin verbleibt beim Behandeln des wässerigen Extractes mit Aether in der wässerigen Flüssigkeit und scheidet sich aus derselben nach dem Ausschütteln des Rhododendrols und Einengen auf ein geringes Volumen krystallinisch aus. Durch Ausschütteln des wässerigen Extracts mit Chloroform, in welchem das Andromedotoxin leicht löslich ist, kann es leicht von letzterem befreit und durch Umkrystallisiren aus heissem Wasser gereinigt werden. Die Krystalle des reinen Rhododendrins sind geruch- und farblos und schmecken bitter. Ihr Schmelzpunkt liegt bei 187 bis 187,5°. Beim Kochen der wässerigen Lösung mit Schwefel- oder Salzsäure wird das Rhododendrin in Rhododendrol und einen Kupferoxyd in alkalischer Lösung reducirenden Körper gespalten. Letzterer giebt ein Osazon vom Schmelzpunkt 194 bis 195°. Die Elementaranalyse ergab für das Rhododendrin die Formel $C_{16}H_{22}O_7$; für das Rhododendrol ist die Zusammensetzung $= C_{10}H_{12}O_2$ anzunehmen. Die Beziehungen zwischen beiden Körpern lassen sich dann durch folgende Gleichung darstellen:

$$C_{16}H_{22}O_7 + H_2O = C_{10}H_{12}O_2 + C_6H_{12}O_6$$

Rhododendrin Rhododendrol Hexose

Physiologisch scheint das Rhododendrin kaum wirksam zu sein, das Rhododendrol wirkt kampherartig. — Andromedotoxin wurde sowohl aus den Blüthen von Rhododendron ponticum (Azalea pontica) wie auch aus den Blättern von Rhododendron Chrysanthum durch Extraction mit Alkohol, Eindampfen des Extracts, Aufnehmen mit Wasser, Behandeln mit basischem Bleiacetat, Ausschütteln der von Blei befreiten wässerigen Lösung mit Aether und schliesslich mit Chloroform gewonnen. Beim Verdunsten des Chloroforms bleibt das Andromedotoxin in Form einer amorphen Masse zurück, die zur Entfernung des beigemengten Rhododendrins mit heissem Wasser behandelt und durch wiederholtes Aufnehmen mit Alkohol und Eindampfen gereinigt wird. Es bildet dann eine amorphe, in dünner Schicht durchsichtige farblose, in dicker Schicht lichtgelbe Masse, die in feuchtem Zustande zerreibbar wird. Sie kann dann in Form glasglänzender Schüppchen erscheinen. Das Andromedotoxin wirkt schon in Mengen von 0,1 mg in ausgesprochener Weise — ähnlich dem Digitalin — auf das Herz.

Erythroxylaceae.

Die Bestimmung von Cocaïn kann nach W. Garsed und J. N. Collie [1]) in Form des Dijodcocaïnhydrojodids ($C_{17}H_{21}J_2NO_4HJ$) erfolgen. Die Cocaïnsalzlösung wird mit $^1/_{10}$-Normal-Jodlösung versetzt, bis die über dem entstehenden Niederschlage befindliche Flüssigkeit einen Jodüberschuss enthält, den man mit $^1/_{10}$-Normal-$Na_2S_2O_3$ zurücktitrirt. Aus der Menge des zur Fällung verbrauchten Jodes oder aus dem Gewichte des gesammelten und getrockneten Niederschlages bestimmt man den Jodgehalt. Das Dijodcocaïnhydrojodid ist eine beständige, krystallinische Verbindung, die in grossen, glänzenden Krystallen von constanter Zusammensetzung auftritt. Die beschriebene Methode kann auch dann benutzt werden, wenn neben Cocaïn noch Ecgonin vorhanden ist; etwa vorhandenes Benzoylecgonin muss durch Behandeln des Alkaloïdgemisches mit Aether oder Petroleumäther, wobei Ecgonin und Benzoylecgonin zurückbleiben, während Cocaïn sich löst, vom Cocaïn getrennt werden. Zu einer Bestimmung des Cocaïns neben Cinnamylcocaïn, Isatropylcocaïn und ähnlichen Substanzen ist die Methode nicht verwendbar.

Zur *Werthbestimmung der Cocablätter und der Hydrastiswurzel* empfiehlt Gordin [2]) folgendes Verfahren: 10 g der fein gepulverten Droge werden drei oder vier Stunden lang mit heissem Alkohol (95 %) extrahirt; der Alkohol wird dann auf dem Wasserbad abdestillirt, bis etwa 10 cc Rückstand bleiben, und dieser nach dem Abkühlen mit Wasser verdünnt, welches 1—2 % Schwefelsäure enthält. Man füllt die Mischung dann in einen 50 cc-Messkolben, spült den Extractionsapparat und die Schaale gut nach und füllt schliesslich mit angesäuertem Wasser auf 50 cc auf. Man filtrirt durch Talkum und schüttelt 25 cc des Filtrates viermal mit je 30 cc Aether und Ammoniak aus, dampft den Aether vollkommen ab, giebt ein wenig Chloroform und dann 20 cc $^1/_{40}$-Normalsäure hinzu und entfernt das Chloroform wieder durch Einblasen von Luft. Die Titration des Alkaloïds geschieht dann in bekannter Weise und ergab für Cocaïn einen Gehalt von 1 %. Bei der Werthbestimmung von Hydrastiswurzel fügt man dem ersten Destillationsrückstand, ehe derselbe mit angesäuertem Wasser verdünnt wird, etwas Jodkalium zu, um das Berberin zu entfernen, und füllt dann mit angesäuertem Wasser auf 100 cc auf. Im Uebrigen verfährt man wie vorher angegeben. Es wurden 3,47 % Hydrastin gefunden.

Euphorbiaceae.

Ueber Candlenussöl (Bankulnussöl); von J. Lewkowitsch [3]) Nach den Versuchen des Verf. lieferten die entschälten Bankul-

1) Chem. and Drugg. 1901, No. 1110: d. Pharm. Ztg. 1901, 452.
2) Americ. Journ. of Pharm. 1901, No. 4; d. Pharm. Ztg. 1901, 362.
3) Chem. Rev. 1901 S. 156.

nüsse von *Aleurites moluccana* durch Extraction 58,6 % Oel mit folgenden Constanten: Specifisches Gewicht bei 15,5° C. 0,92565, Verseifungszahl 192,6, Hehnersche Zahl 95,5, Jodzahl 163,7 (de Negri fand 136,3—139,3), Refractometerzahl bei 25° C. 76, bei 20° C. 78,5, Acetylzahl 9,8, Oxyfettsäuren (unlöslich in Petroläther) 0,21 %. Die technisch hergestellten Kuchen ergaben folgende Zahlen: Feuchtigkeit 10,00 %, Oel 8,8 %, Asche 8,28 % darin 23,52 % K_2O und 53,04 % P_2O_5. Stickstoffhaltige Substanzen waren in den Kuchen 46,16 % vorhanden, Rohfaser 1,47 %, Stärke, Zucker etc. (Differenz) 25,29 %.

Mittheilungen über eine als Ersatz der Cascarillrinde angebotene Crotonrinde machte C. Hartwich[1]). Die aus Honduras stammende Rinde bildet Röhren und Halbröhren, die bis 1,0 cm breit, an den Zellen, wo die Epidermis durch Kork abgeworfen, längsrunzelig, wo dieselbe noch erhalten, querrunzelig sind. Aussen ist die Rinde grauweiss oder gelblichweiss, jedenfalls auffallend hell, innen gelbbraun. Die einzelnen Stücke stammen, wie die der echten Cascarille, von dünnen Aesten, die Rinde ist bis 0,17 cm dick. Der Querschnitt lässt zu äusserst eine dünne Korkschicht erkennen, deren Zellen ziemlich hoch und auf der Innenseite wenig verdickt sind. In der primären Rinde fallen reichlich Steinzellen auf, die tangential gestreckt sind, sie bilden einen fast zusammenhängenden Ring. Im Parenchym findet sich Calciumoxalat in Einzelkrystallen und in Drusen, daneben fallen reichliche Secretzellen auf, deren farbloser Inhalt zuweilen krystallinisch ist. Die Markstrahlen der secundären Rinde sind eine Zelle breit, sie enthalten ebenfalls Oxalat in Drusen. Die schmalen Baststrahlen führen stark verdickte, deutlich geschichtete Fasern, in kleinen Gruppen oder in kurzen radialen Reihen. Die Rinde schmeckt stark bitter, der Geruch erinnert an den des Kamphers. Dass die Rinde ebenfalls von eine Art der Gattung Croton abstammt, ist nach dem Ergebniss der mikroskopischen Untersuchung nicht zu bezweifeln, eine genauere Feststellung ist nicht möglich gewesen. Von der echten Cascarilla unterscheidet sich die neue Rinde scharf durch das Vorkommen von Steinzellen in der primären Rinde, das um so bemerkenswerther ist, als es sich hier offenbar um die Rinde ganz junger Achsen handelt, Dieses Merkmal theilt sie mit der ebenfalls von Crotonarten gelieferten Copalchi- und Malamborinde, unter welchen Namen ebenfalls verschiedene Rinden vorkommen resp. vorgekommen sind. Ob sie mit einer dieser Rinden identisch ist, lässt sich nicht sagen, von der gegenwärtig im Handel befindlichen Copalchirinde ist sie durch den Geruch sicher verschieden, ebenso von der echten Malamborinde, die nach Kalmus riechen soll. Dagegen scheint die Rinde in hohem Maasse mit der von Vogl (Commentar z. österr. Pharmakopöe) beschriebenen Malamborinde übereinzustimmen, von der aber auch nur gesagt wird, dass sie gewürz-

1) Apoth. Ztg. 1901, 893.

haft riecht. Man wird die neue Rinde wohl vorläufig zur Gruppe der Malamborinden stellen können. Die Rinde scheint geeignet zu sein, die echte Cascarillrinde in manchen Fällen zu ersetzen, ob sie nicht aber schädliche Wirkungen ausüben kann muss noch erst festgestellt werden. Man unterscheidet die Rinde leicht durch die Steinzellen.

Von R. H. Denniston[1]) werden an der Hand von Abbildungen, welche dem 11. Jahresbericht des „Missouri Botanical Garden" entnommen sind, zwei Euphorbiaarten *Euphorbia Lathyris L.* und *Euphorbia Helioscopia L.* besprochen. Von erstgenannter Pflanze werden bekanntlich die Samen unter dem Namen Semen Cataputiae minoris arzneilich verwendet. Sie enthalten ein abführend wirkendes fettes Oel und Aesculetin.

Eine Verfälschung der Kamala mit Sandelholz hat Rundqvist[2]) beobachtet. Sie ist mit Hilfe des Mikroskops, aber auch chemisch nachzuweisen. Die Tinctur giebt mit Bleiessig oder Natriumcarbonatlösung eine violette Färbung, welche Reaction wenigstens zu einer Vorprüfung zu benutzen ist.

Ueber Tapioka; von R. Schlechter[3]). Die Tapiokapflanze, *Manihot utillissima*, welche auch in Afrika als Nahrungsmittel von den Eingeborenen viel cultivirt wird, gebraucht zu ihrer vollständigen Entwickelung eine Zeitperiode von zwei Jahren. Die Tapiokacultur ist eine äusserst einfache. Sie fordert nur guten Boden. Da die Stammstücke als Stecklinge fast ausnahmslos anwachsen, werden sie, nachdem der Boden genügend umgearbeitet ist, an Ort und Stelle eingesteckt, und zwar meist etwas schief, wohl um eine grössere Fläche für den Wurzelansatz zu gewinnen. Die Pflanzung muss rein von Unkraut gehalten werden, doch wird dieses, sobald die Stecklinge eine gewisse Höhe erreicht haben, durch den Wuchs der Pflanze erleichtert, da sich die oberen Blätter schirmförmig ausbreiten, und dann unter ihrem Schatten nur wenig Unkraut emporschiessen kann. Wenn nach zwei Jahren die Knollen ihre Reife erlangt haben, werden sie abgeerntet und zur Gewinnung des Tapiokas zur Fabrik geschafft. Hier werden die Knollen theils durch Arbeiter, theils durch Maschinen gewaschen und gereinigt, um dann in einer anderen Maschine zermalen zu werden. Aus dieser Maschine läuft die zerkleinerte Masse in einen Gazecylinder, durch den beständig feine Wasserstrahlen getrieben werden, welche das Mehl auswaschen und durch eine lange Rinne in die grossen ausgemauerten Bassins führen, während die in dem Cylinder zurückbleibenden Ueberreste durch eine andere breite Rinne als Tapiokarefuse zur Seite geschafft werden, um als Schweinefutter zu dienen. Das in die gemauerten Bassins abgeleitete, mit Tapiokamehl gesättigte Wasser bleibt unberührt stehen, bis sich das Mehl vollständig abgesetzt hat. Nachdem das über-

1) Pharm. Rev. 1900, S. 159.
2) Svensk. farm. Tidskr. 1901, 85; d. Pharm. Ztg. 1901, 294.
3) Tropenpfl. 1901, S. 322; d. Apoth. Ztg. 1901, 517.

stehende Wasser allmählich entfernt und etwaige sonstige Unreinigkeiten mit der Handfläche abgestreift sind, wird das Mehl in Blöcken entfernt und in grossen Kübeln wiederholt mit Wasser gewaschen, bis es ganz rein ist. Alsdann werden die Tapiokablöcke genau so behandelt, wie bei der Fabrikation von Perlsago, falls solcher durchaus hergestellt werden soll. Bei der Anfertigung von Flockentapioka, welcher jetzt sehr beliebt ist, fällt das Schütteln im Leinwandtuche fort, statt dessen wird das gedämpfte, leicht zusammenbackende Mehl durch ein Gitterwerk mit parellelen Spangen gegeben, wodurch je nach dem Abstand der Spangen die gewünschte Flockengrösse erzeugt wird. Diese werden dann genau so weiter behandelt wie der Perlsago.

Filices.

Neuere Forschungen über die Inhaltstoffe des Filixrhizoms, über welche R. Boehm[1]) sehr ausführlich berichtete, beziehen sich zunächst auf das Filicinsäurebutanon, das Aspidinol, die Filixsäure, Flavaspidsäure und das Albaspidin, von denen uns in erster Linie natürlich die *Filixsäure* als vornehmster Bestandtheil der Farnkrautwurzel interessirt. Die Untersuchungen R. Boehm's haben auf alle Fälle ergeben, dass diese Säure ein Condensationsproduct von drei methylirten Phloroglucinbutanonringen darstellt, während sich Flavaspidsäure und Albaspidin nur aus zwei solchen aufbauen. Die Filixsäure hat die Formel $C_{35}H_{38}O_{12}$. — Das *Aspidinol*, ein in den ätherischen Extracten der Rhizome von Aspidium Filix mas, Aspidium spinulosum und Athyrium Filix femina enthaltener krystallinischer Körper, steht seiner chemischen Constitution nach dem Filicinsäure-n-butanon sehr nahe; seine Formel wurde, wie schon früher, wiederum zu $C_{12}H_{16}O_4$ festgestellt. — *Flavaspidsäure* krystallisirt in intensiv citronengelben Prismen oder breiten Tafeln, die, je nachdem sie aus Alkohol oder Benzol (Xylol, Eisessig) auskrystallisirt sind, Differenzen des Schmelzpunktes zeigen. Aus Methyl- oder Aethylalkohol schmilzt sie unter Blasenbildung bei 92°, erstarrt bei weiterem Erhitzen allmählich wieder und schmilzt dann zum zweiten Male bei 156°; aus Benzol, Xylol oder Eisessig umkrystallisirte Substanz schmilzt nur einmal bei 156°. Die Zusammensetzung beider als α- und β-Flavaspidsäure bezeichneten Modificationen ist die gleiche und entspricht der Formel $C_{24}H_{28}O_8$ (vielleicht auch $C_{24}H_{30}O_8$), Methoxyl ist nicht vorhanden. Die Constitutionsformel und alles Nähere über Spaltungsproducte u. dergl. ist aus der Originalarbeit ersichtlich. Flavaspidsäure ist ein constanter Bestandtheil der ätherischen Extracte aus den Rhizomen von Aspidium filix mas, Athyrium filix femina und Aspidium spinulosum. Im officinellen Filixextracte kann der Gehalt an dieser Substanz 2% erreichen, durchschnittlich beläuft er sich auf 1%. — Die für

1) Liebig's Annal. 1901, Bd. 318, Heft 2 u. 3; Pharm. Ztg. 1901, 914.

Albaspidin früher aufgestellte Formel $C_{23}H_{28}O_7$ wurde nach der eingehenden Untersuchung der in grösseren Mengen aus dem officinellen Filixextract zu 0,15% gewonnenen Substanz in $C_{25}H_{32}O_8$ umgeändert. Albaspidin besteht aus farblosen, seidenglänzenden Nadeln und schmilzt bei 148°. Es ist als Methylenbisfilicinsäurebutanon zu betrachten, für welches drei Constitutionsformeln aufgestellt wurden. Es ist ziemlich leicht löslich in Aether und Benzol, sehr leicht löslich in Chloroform, schwierig und nur in der Wärme löslich in Aceton, Eisessig und Aethylalkohol. Methylalkohol nimmt auch beim Kochen nur sehr wenig auf. In Aetzlaugen löst sich Albaspidin leicht mit hellgelber Farbe, in Carbonatlösungen nur wenig und sehr langsam.

Die Werthbestimmung des Rhizoma Filicis; von O. Matzdorff[1]). Verf. hat die bisher beschriebenen Methoden zur Bestimmung von Rohfilicin und Filixsäure einer Prüfung unterzogen und empfiehlt auf Grund seiner Versuche folgendes Verfahren, welches eine Modification der Fromme'schen Methode darstellt: Die Rhizome werden bei mässiger Wärme getrocknet in mittelfeines Pulver verwandelt und 50 g des Pulvers im Soxhletschen Apparat mit Aether (0,720 spec. Gew.) ausgezogen bis derselbe farblos abläuft. Der Auszug wird mit Aether auf 50 g ergänzt und in einem graduirten 200 cc Cylinder mit 100 cc 1%iger Baryumhydroxyllösung 5 Minuten hindurch anhaltend geschüttelt und dann 10 Minuten der Ruhe überlassen. Alsdann wird das Volumen der wässrigen Schicht festgestellt, der Aether abgehoben und erstere durch ein trockenes Filter in einen zweiten Messcylinder filtrirt. Das Volumen wird wieder abgelesen, und dann wird nach dem Ansäuern mit etwa 30 Tropfen Salzsäure nacheinander mit 25—15—10 cc, eventuell noch einmal mit 10 cc Aether ausgeschüttelt. Die vereinigten ätherischen Ausschüttelungen werden zur Entfernung des suspendirten Wassers durch ein trockenes Filter in ein gewogenes Kölbchen filtrirt, das Filter mit Aether nachgewaschen, der Aether verdunstet und der Rückstand nach dem Trocknen als Rohfilicin gewogen. Der Rückstand wird alsdann in 1 cc Amylalkohol und 1 cc Methylalkohol durch Schwenken über freier Flamme gelöst und der Lösung alsdann tropfenweise noch soviel Methylalkohol hinzugefügt, bis dieselbe beim Schwenken nicht wieder klar wird, darauf wird auf einmal noch soviel Methylalkohol zugesetzt, dass die Menge desselben insgesammt 30 cc beträgt. Das Gemisch, aus welchem sich die Filixsäure flockig ausscheidet, wird 24 Stunden in den Eisschrank gestellt, durch ein gewogenes Filter filtrirt, Kolben- und Filterrückstand mit 5 cc Methylalkohol, alsdann 5 cc Wasser nachgewaschen, Filter und Rückstand zwischen Filtrirpapier ausgedrückt, dann in das Kölbchen, an dessen Wandungen immer etwas Filixsäure haften bleibt, gebracht und mindestens 24 Stunden über Schwefelsäure getrocknet. Darauf wird

1) Apoth. Ztg. 1901, 233.

zunächst bei einer Temperartur von 30° mindestens eine Stunde lang und schliesslich bei steigender Temperatur (bis 80°) zur Gewichtsconstanz getrocknet und nach dem Erkalten gewogen. Das Vortrocknen über Schwefelsäure ist erforderlich, weil die Filixsäure, wenn sie feucht erwärmt wird, zusammensintert und sich dann schwer austrocknen lässt. Die Berechnung des Rohfilicins und der Filixsäure ist sehr einfach. Beträgt z. B. die Gesammtmenge der wässrigen Flüssigkeit vor dem Filtriren 112 cc und werden 102 cc weiter verarbeitet, so erhält man durch Multiplication mit $\frac{112}{102}$ die Menge des Rohfilicins resp. der Filixsäure, welche 50 g des ätherischen Fluidextractes und somit 50 g des Rhizoms entspricht. Die gefundene Menge der Filixsäure bedarf aber noch einer Correctur, da immer eine kleine Menge derselben in dem Gemisch aus Amyl- und Methylalkohol gelöst bleibt. Verf. ermittelte diese Menge zu 0,1000 g, welche also jedesmal der gefundenen Menge hinzu addirt werden muss. Verf. hat nach dieser Methode eine Anzahl Filixrhizome verschiedenster Herkunft untersucht und fand für Rohfilicin Zahlen, welche zwischen 0,815 und 4,574 %, für Filixsäure Zahlen, welche zwischen 0,268 und 2,159 % schwankten. Dem höchsten Gehalt an Rohfilicin entsprach nicht immer der höchste Gehalt an Filixsäure, da der Gehalt des Rohfilicins an Filixsäure grossen Schwankungen unterworfen war (zwischen 22,34 und 76,1 %). Weiter fand Verf. dass die Filixrhizome auch schon vor der Sammelzeit einen hohen Gehalt an Filixsäure besitzen können, so zeigte ein Rhizom, welches im Juni gesammelt war, 1,487 % Filixsäure. Braunbrechende Rhizome haben keine Verminderung des Gehaltes an Filixsäure erlitten. Den höchsten Gehalt an Filixsäure zeigten Rhizome, welche aus der Gegend von Wolmar in Livland stammten.

An die Untersuchungen von Matzdorff knüpfte O. Linde[1]) noch eine Reihe von *Bemerkungen über Rhizoma und Extractum Filicis*, in welchen er zu Untersuchungen des Rhizoms die sich auf sämmtliche in demselben zu verschiedenen Jahreszeiten enthaltenen Stoffe erstrecken anregt. Verf. hält es ferner für sehr wichtig, das Extractum Filicis so herzustellen, dass die Filixsäure in demselben gelöst bleibt, was durch einen Zusatz von fettem Oel zu erreichen wäre. Ferner ist es dringend nothwendig, den Gehalt an Filixsäure genau zu normiren, um eine gleichmässige Wirkung des Extractes zu erzielen und Vergiftungsfälle zu verhindern. Weiter muss gefordert werden, dass das Extract kein aus Rhizomen anderer Farne stammendes Aspidin enthält, da demselben giftige Eigenschaften zukommen. Das Aspidin lässt sich nach Hausmann nachweisen, indem man das aus dem Extract gewonnene wasserfreie Rohfilicin in der eben hinreichenden Menge Aether löst. Bei Gegenwart von Aspidin erstarrt die dickflüssige Lösung zu

1) Apoth. Ztg. 1901, 473.

einem krystallinischen Brei, worin man mit dem Mikroskope leicht die nadelförmigen Krystalle des Aspidins erkennt. Bei Abwesenheit des letzten scheiden sich auch nach längerem Stehen keine Krystalle aus. Neben dem Rhizom von Aspidium Filix mas dürften auch andere Farnrhizome, welche Filixsäure und kein Aspidin enthalten, zur Extractbereitung zuzulassen sein. So namentlich Athyrium Filix femina, dessen Extract nach Hausmann sogar mehr Filixsäure enthält, als dasjenige von Aspidium Filix mas.

Berichte über die Ernte von Aspidium filix mas und Untersuchungen der frischen Wurzel lieferte M. E. Schmidt[1]), wobei die besondere Wirksamkeit der in gebirgigen Gegenden gesammelten Rhizome von Aspidium filix mas gegenüber denen, die in der Ebene gewachsen, betont wird. Es wird ferner erwähnt, dass, da Aspidium filix mas nur selten allein wächst, durch Unkenntniss der Einsammelnden sehr häufig auch die Wurzel von Aspidium filix femina und Aspidium spinulosum, die vielfach ihren Standort neben Aspidium filix mas haben, mitgesammelt würde, wodurch bei Herstellung des Extractes Schwankungen in dessen Wirksamkeit entstehen müssen.

Fumariaceae.

Alkaloïd aus Adlumia cirrhosa. In dieser zu den Fumariaceen gehörenden nordamerikanischen Schlingpflanze, die den Papaveraceen so nahe verwandt ist, dass manche Systematiker sie dazu zählen, fand O. Schlotterbeck[2]) das Alkaloïd Protopin $C_{20}H_{19}NO_5$, welches das am häufigsten vorkommende Alkaloïd der Papaveraceen ist. Verf. hält das Protopin für identisch mit dem Fumarin, dem häufigsten Alkaloïde der Fumariaceen. Ueber die Ergebnisse einer vergleichenden Untersuchung wird er demnächst berichten.

Fungi.

Ergotinin und Cornutin; von J. S. Meulenhoff[3]). Von den im Mutterkorn enthaltenen Bestandtheilen hat man das von Tanret entdeckte, gut charakterisirte und krystallisirende Ergotinin als die wirksame Substanz angesehen, bis Kobert nachwies, dass es nur wenig giftig sei und ihm eine nur geringe Wirkung, namentlich aber nicht die dem Mutterkorn eigene, zuzuschreiben sei, diese komme wesentlich auf Rechnung der Sphacelinsäure. Dann fand Kobert als den krampferregenden Körper im Mutterkorn das Cornutin. Verf. hat nun durch Untersuchungen und Versuche dargethan, dass das Cornutin ein Zersetzungsproduct des Ergotinins ist, um so mehr, als dasselbe in manchen Sorten Mutter-

---

1) Journ. d. Pharm., Okt. 1901, d. Pharm. Ztg. 1901, 1013.
2) Ber. d. D. chem. Ges. 1900, 2799
3) Nederl. Tijdschr. voor Pharm., Chemie en Toxicol. Januar 1901, d. Apoth. Ztg. 1905, 50.

korn nicht präformirt gefunden wird. Zunächst wurde aus frischem, ungetrocknetem Mutterkorn holländischer Provenienz Cornutin bereitet; die Ausbeute war sehr gering, das Product hatte absolut keine Krampfwirkung, weder sofort noch nach einigen Tagen. Es wurde dann Ergotininum crystallisatum Merck, ein hellgrau gefärbtes Präparat, welches durch Umkrystallisiren aus kochendem Alkohol als vollkommen weisse, glänzende Krystallnadeln rein erhalten wurde, der Zersetzung mittelst Säuren unterworfen. Es resultirten verschiedene Spaltungsproducte, welche alle giftiger sind als Ergotinin, darunter eins, dem deutliche Krampfwirkung zukommt (Cornutin), wie durch Thierversuche erwiesen wurde. Betreffs des wichtigsten Punktes, der Frage, was Koberts Cornutin gewesen sei, hat die Untersuchung noch keine volle Klarheit geschaffen, soviel aber ist sehr wahrscheinlich, dass das darin enthaltene Krampfgift kein präformirter Mutterkornbestandtheil ist. Wenn das Cornutin ein Spaltungsproduct des Ergotinins ist, dann kann es ja wohl sein, dass die Zersetzung desselben unter Umständen schon im Mutterkorn selbst oder bei der Digestion stattfindet. Auch fragt es sich, ob die Spaltung nicht in den wässerigen Präparaten, im Infusum oder Extract zu stande kommt. Hierüber sollen nähere Untersuchungen gemacht werden. So wäre denn doch das Ergotin, wenngleich selbst wenig wirksam, durch seine Spaltungsproducte der nächst Sphacelinsäure in Betracht kommende Bestandtheil des Mutterkorns.

Muscarium. B. Geslin[1]) schreibt, dass die therapeutischen Versuche mit Muscarin bisher keine richtigen Erfolge erzielen konnten, weil die Herstellung und Aufbewahrung dieses wirksamen Stoffes Schwierigkeiten bot. Das Muscarin soll nun ersetzt werden durch ein alkoholisches Extract von Amanita muscaria, dass aus 1000 g ganz frischem und sorgfältig ausgelesenem Fliegenpilz, der keine schadhaften Stellen aufweist, mit Weinsäure und Alkohol von 95% q.s. auf folgende Weise hergestellt wird: Zunächst wird der Schwamm in kleine Stücken geschnitten und sorgfältig bei ungefähr 40° getrocknet. Dann werden die zum Theil getrockneten Pilze mit Weinsäure zerstossen und die erhaltene Pasta mit kochendem Alkohol im Dampfapparat erschöpft. Der alkoholische Auszug wird filtrirt und abdestillirt und der Rückstand im Vacuum bis zur Consistenz eines trockenen Extractes abgedampft. Dieses Extract wird mit destillirtem Wasser, das vorher mit Weinsäure angesäuert wurde, wieder aufgenommen, neutralisirt, filtrirt und bei niedriger Temperatur eingeengt. Zum Schlusse wird das vollständige Eintrocknen im Vacuum vollendet. Dieses Präparat enthält alle wirksamen Bestandtheile des Fliegenpilzes. Nach Th. Klein wird es in einer Tagesgabe von 0,01 bis 0,05 g bei Schlaffheit der Verdauungswerkzeuge verabreicht.

---

1) Bull. des sciences pharmacol. 1901, II, 41.

Geraniaceae.

Monsonia ovata, welche eine in Südafrika als Ruhrmittel verwendete Droge liefert, enthält nach J. Gordon Sharp[1]) als wirksame Substanz nur Gallusgerbsäure.

Gentianaceae.

Das gleichzeitige Vorkommen von *Saccharose und Gentianose in der frischen Enzianwurzel* konnten Bourquelot und Hérissey[2]) nachweisen, welche diese beiden Zuckerarten aus der frischen Wurzel des gelben Enzians (Gentiana lutea) isolirten.

Gnetaceae.

Herba Ephedrae Nevadensis. Von Ephedra nevadensis (Ephedra antisyphilitica, King.). Familie: Gnetaceae. Heimath: Von Kalifornien und Nevada bis Utah uud zum Rio Grande. Vulg. Bez.: Cay note, Canutillo, Whorehouse tea, Tapopote. Die Ephedra nevadensis, sowie die ihr sehr nahestehende, wenn nicht mit ihr identische, Ephedra trifurcata Torr. geniessen bei den texanischen Ansiedlern einen grossen Ruf als Blutreinigungsmittel und allgemeine Tonika. Ganz besonders geschätzt wird nach einer gütigen Mittheilung von Dr. Cecil Legare zu Abilene, Texas, die Wirksamkeit des Cay note bei Gonorrhoe. Man bereitet aus der grobgeschnittenen Droge vermittelst heissen Wassers einen Aufguss, von dem man 3—4 Tassen des Tages über trinken lässt. Eventuell kann man aus der Droge auch ein Fluid-Extract herstellen, von dem man einen Theelöffel voll vier mal täglich nehmen lässt[3]).

Gramineae.

Ueber Graminin; von Harlay[4]). In den Knollen von Arrhenaterum bulbosum ist in einer Menge von 7,5 % (der frischen Knollen) ein Reservestoff enthalten, der ein weisses, in Wasser lösliches, in starkem Alkohol unlösliches Pulver darstellt. Es ist ein Kohlehydrat, das Fehlingsche Lösung nicht reducirt, hingegen aus ammoniakalischer Silbernitratlösung metallisches Silber ausscheidet und den polarisirten Lichtstrahl nach links ablenkt. Beim Behandeln mit verdünnter Schwefelsäure entsteht aus dem Kohlehydrat Laevulose. Der Verfasser bezeichnet den Reservestoff als Graminin.

Die Burgu-Pflanze, welche von Caillié, Barth und Duveyrier beschrieben worden ist und die am Niger, Congo und Tschadsee, weniger auch am weissen Nil und Senegal verbreitet ist, gehört nach Chevalier[5]) zu den Panicumarten und wird als *Panicum Echinochloa* bezeichnet. Sie bildet allein und mit anderen ähn-

---

1) Pharm. Journ. 1900, 728. 2) Chemiker Ztg. 1900, 24. 1022.
3) E. Merck's Bericht über 1900. 4) Bull. comm., d. Apoth. Ztg. 1901, 205.
5) Chem. Ztg. 1901, Rep. 34.

lichen Arten am Ende der nassen Jahreszeit riesige, Tausende von Hektaren bedeckende Schilfmassen. Die Neger schneiden die Halme ab, trocknen sie in der Sonne, sengen die Blätter im Feuer ab, zerkleinern die gutgewaschenen Stengel zu kleinen Stücken oder Pulver und laugen die Masse in irdenen Gefässen mit heissem Wasser ordentlich aus. Die zuckerhaltige Lösung wird in grossen Mengen frisch getrunken, durch Gährung in Alkohol und Essig übergeführt oder zu Syrup eingedickt. Die Pflanze wird auch als Futtermittel verwendet.

Haloragidaceae.

Die Früchte der Wassernuss (Trapa natans L.) werden in Serbien vielfach von den ärmeren Volksklassen als Nahrung verwendet. A. Zega und Dobr. Knez-Miloikové [1]) erhielten bei der Untersuchung folgende Zahlen:

Wasser	Stickstoff-Substanzen	Fett	Kohlenhydrate	Holzfaser	Asche	P_2O_5
87,19	10,24	0,71	48,99	1,36	1,41	—
89,71	8,04	0,80	48,94	1,27	1,24	0,56.

Die Stärkekörner haben elliptische und kreisrunde Formen, welche letzteren einen Durchmesser von 36—38 μ erreichen; daneben sind sehr viele unregelmässige Formen vorhanden, unter denen die der Gestalt des Korns selbst ähnlichen vorherrschen. Das Quellen der Stärkekörner beginnt bei 62—64° C., bei 76° sind sie verkleistert. — Die Schaalen der grünen Früchte, welche sehr bitter schmecken sollen, werden vom Volke als Fiebermittel angewendet.

Hamamelidaceae.

Ueber Hamamelin des Handels berichtete Thos. S. Barrie [2]) Hamamelis virginica ist fast über ganz Nord-Amerika verbreitet. Die Rinde und Blätter dieses Strauches sind in England officinell. Die Rinde dient zur Herstellung von Fluidextract und Salbe, aus den Blättern wird ein Spiritus Hamamelidis destillirt, der als Ersatz der bekannten Specialität „Hazeline“ in den Handel kommt. Ausserdem werden noch sogenannte „Hamameline“ verwendet, die als „grüne“ und „braune“ unterschieden werden. Das grüne Hamamelin ist nicht hygroskopisch und wird mit Vorliebe zur Bereitung von Suppositorien und dergl. benutzt, da es ein feines Pulver vorstellt und sich mit Cacaoöl, Fett und ähnlichem leichter vermischen lässt als das braune Präparat, welches sich meist in Form eines mehr oder weniger klümprigen und sehr hygroskopischen Pulvers im Handel befindet. W. B. Cheney hat in der Rinde Gerbsäure, Harz und „Extractivstoff“ aufgefunden, aber keine Spur eines Alkaloïds oder sonstiger krystallisirbarer Körper. Sie enthält geringe Mengen eines ätherischen Oeles. J. Marshall

1) Chem. Ztg. 1901, 45. 2) Pharm. Journ. 1901, 281.

hat in der Wurzel die gleichen Bestandtheile nachgewiesen. Ueber die Untersuchung der Blätter liegen anscheinend keine eingehenderen Arbeiten vor. Der therapeutische Werth der Blätter ist wahrscheinlich in einer flüchtigen Substanz zu suchen, die bei der Darstellung des Extracts durch Destillation mit Wasser erhalten bleibt, doch ist die Möglichkeit nicht ausgeschlossen, dass die Bildung eines wirksamen Körpers auf einen Gährungsprocess zurückzuführen ist. Die als „Hamameline" bezeichneten Handelsproducte, welche der Verfasser durch Bestimmung der in absolutem Alkohol löslichen und unlöslichen Bestandtheile, des Aetherextractes, des Aschen- und Gerbstoffgehaltes in 5 Mustern untersuchte, sind entweder 1. Trockenextracte der Hamamelis-Blätter — grünes Hamamelin —, oder 2. solche der Rinde — braunes Hamamelin. Die ersteren sind mittelst hochprocentigen Alkohols bereitet und unter Zusatz von Blätterpulver zur Trockne gebracht. Nicht selten sind ihnen mineralische Stoffe beigemengt. Die Rindenextracte sind mit verdünntem Weingeist hergestellt. Sie halten sich nicht gut, weil sie leicht Feuchtigkeit anziehen, sind aber reicher an Gerbstoff als die grünen Extracte. Um sie trocken zu halten, waren allen untersuchten Handelsproducten Mineralstoffe zugesetzt.

Hippocastanaceae.

Die Rosskastanie als Nahrungsmittel. Der Samen der Rosskastanie enthält ausser Stärkemehl etwas Zucker, ungefähr 10 % Bitterharz und fetten Oeles, sowie 27 bis 28 % Eiweiss, besitzt also den höchsten Eiweissgehalt, der bisher in nutzbaren pflanzlichen Producten nachgewiesen worden ist, konnte jedoch seines ausserordentlich bitteren und harzigen Geschmackes wegen als Nahrungsmittel für Menschen bisher keine Anwendung finden. Nach langen Versuchen ist es nun, wie die Technische Rundschau mittheilt, A. Flugge gelungen, auf einfache Weise die Nährstoffe der Kastanie zu entbittern und somit ein billiges, kräftiges Nahrungsmittel herzustellen; das Verfahren ist kurz folgendes: Die Kastanien werden zunächst von der braunen Samenschaale befreit, was durch oberflächliche Röstung erleichtert wird, dann pulverisirt und in einem gut verschliessbaren Percolator mit reinem Alkohol oder Aetheralkohol durchtränkt und überschichtet. Nach etwa 8tägigem Stehen bei mässiger Wärme ist das Harz gelöst und wird nun die Lösung desselben durch Oeffnen des Percolators abgezogen. Zur gänzlichen Verdrängung der Harzlösung aus dem Kastanienmehle sind neue Mengen eines der genannten Lösungmittel nöthig, welche aus der abgelaufenen Bitterharzlösung durch Destillation wieder erhalten werden können. Dieser Process wird so lange fortgesetzt, bis die aus dem Percolator abfliessende Flüssigkeit frei von bitterem Geschmack ist. Aus dem alkoholdurchtränkten Kastanienmehl destillirt man den Alkohol ab und trocknet das zurückbleibende Mehl. Dasselbe enthält

alles in der rohen Kastanie enthaltene Eiweiss und Stärkemehl und ist ein ausgezeichnetes, angenehm schmeckendes, billiges Nahrungsmittel[1]).

Ueber die Zusammensetzung der Früchte von Aesculus Hippocastanum; von E. Laves[2]). Um die chemische Zusammensetzung der Früchte der Rosskastanie genauer kennen zu lernen, hat Verf. eine Reihe von Untersuchungen an Früchten vorjähriger Ernte ausgeführt, die er in diesem Herbste an frisch geernteten Früchten wiederholen will unter besonderer Berücksichtigung der Glycoside dieser Früchte. Das Gewicht der einzelnen Samen betrug im Mittel 13,88 g, wovon 20,46 % auf die Schaale und 79,54 % auf das Innere entfallen. Durch Trocknen bei 105° verloren die geschälten Samen 36,9 %, Zu feinem Pulver zerrieben, zog die Substanz 9 % Feuchtigkeit aus der Luft an. Durch fünftägige Percolation mit warmem Alkohol wurden dem trockenen Pulver 29,08 % einer braunen, harzartigen Masse entzogen. Das extrahirte Pulver war weiss und geschmacklos und enthielt in 100 Theilen 10,63 % Eiweiss, 1,7 % Dextrin, 64,8 % Stärke, 3,16 % Asche, 0,751 %, Phosphorsäure, 0,138 % Schwefel. Die Asche enthielt 0,14 % Kalk, 0,26 % Magnesia und 0,001 % Eisenoxyd. Durch Kochen mit verdünntem Weingeist kann man dem Pulver noch sehr geringe Mengen eines Körpers entziehen, der wahrscheinlich Sapogenin ist. Das alkoholische Extract war bis auf Spuren in Wasser löslich. Die wässerige Lösung bildete beim Schütteln einen bleibenden Schaum und fluorescirte, besonders nach Alkalizusatz. In 100 Theilen des Extractes sind vorhanden: 9,4 Wasser (resp. Alkohol), 4,6 Glycose, frei (titrirt), 45,0 Glycose, in Glycosidbindung, 0,78 Stickstoff, 1,1 Gerbstoff (titrirt), 6,0 Rohgerbstoff (mit neutralem Bleiacetat gefällt), ca. 36,0 Glycoside, mit Bleioxyd-Ammoniak gefällt = Rohsaponin, ca. 33,0 sonstige Glycoside, aus der Menge der abgespaltenen Glycoside berechnet, 6,0 Fett, gelbes Oel, lecithinfrei, Jodzahl = 108, ca 4,0 Harz, von intensiv bitterem Geschmack, phenolartig, Kupferoxyd stark reducirend.

Mit Bezug auf die Untersuchungen von Laves theilt P. Soltsien[3]) mit, dass er bereits im Jahre 1891 bedeutende Mengen Saponin in den Rosskastanien gefunden und damals auf der Naturforscher-Versammlung in Halle hierüber berichtet hat. Das von Flugge zur Gewinnung eines Nahrungsmittels aus den Rosskastanien angegebene Verfahren ist nach Soltsien zu theuer, billiger gelangt man auf dem von S. seinerzeit angegebenem Wege zum Ziele.

Iridaceae.

Ueber wilden Safran in der Krim. Die Krim ist die einzige Gegend Russlands, in welcher der Crocus wild wächst, und zwar

1) d. Pharm. Ztg. 1901, 132. 2) Pharm. Centralh. 1901, S. 333.
3) Apoth. Ztg. 1901, 434.

erscheint im September nach dem ersten Regen eine so grosse Menge Blüthen, dass die besetzten Felder einen violetten Schimmer annehmen, die Blüthe dauert den ganzen Herbst bis zum Beginn der Fröste. Der wilde Safran der Krim von Crocus autumnalis oder Crocus sativus L. var. Paulsii ist im Stande, den cultivirten anderer Länder vollständig zu ersetzen. Im Aussehen, Farbe, Geruch und Geschmack ist ein Unterschied zwischen beiden Waaren nicht zu bemerken. Die Narben des wilden Crocus sind etwas kleiner als die des cultivirten, was aber den Werth nicht beeinflusst, nur die Arbeit beim Sammeln und Sortiren vergrössert. Bei eintretender Cultur dürfte sich auch dieser Uebelstand bald heben. Augenblicklich wird das Einsammeln des Safrans in der Krim noch gar nicht betrieben, obgleich die Krim den Gesammtbedarf Russlands zu decken im Stande wäre. Berücksichtigt man ferner, dass das Sammeln und Sortiren von Greisen und Kindern geschehen kann, so dürfte die Gewinnung des Safrans im Nebenbetrieb der Kleinlandwirthschaft nicht unrentabel sein [1]).

Ueber die *Cultur des Safrans in der Schweiz* berichtete C. Hartwich [2]).

Mit Salpeter beschwerter Safran; von H. Kreis [3]). Aus Spanien erhielt Verf. Safranmuster, die bis zu 25 % mit Salpeter beschwert waren. Ein Agent behauptete daraufhin, dass gegenwärtig in der Schweiz überhaupt kein anderer Safran zu finden sei. Eine sofort angeordnete Erhebung von 19 Safranproben aus Grosshandlungen ergab, dass es in Basel nicht so schlimm bestellt sein konnte, indem dabei nur ein mit etwa 15 % Salpeter beschwerter Safran gefunden wurde.

Eine Safranverfälschung mit borweinsaurem Kalium konnte F. Daëls [4]) feststellen, es handelte sich um eine Mischung mit Kaliumborotartrat. Durch Versuche konnte Verfasser feststellen, dass Safran bis zu 14 % seines Gewichtes von dieser Substanz aufnehmen kann, ohne dass eine Aenderung im Aussehen der Droge zu bemerken ist.

Bestimmung von Sandelholz im Safran; von Adolf Beythien [5]). Bei der Untersuchung eines mit erheblichen Mengen gemahlenen Sandelholzes verfälschten Safranpulvers versuchte Verf., zur Erlangung eines annähernden Urtheils über den Grad der Verfälschung den verschiedenen Rohfasergehalt der beiden Substanzen heranzuziehen. Die Rohfaserbestimmung erfolgte nach dem in den „Vereinbarungen" angegebenen Verfahren mit der einzigen Abänderung, dass der Safran zuerst mit siedendem Wasser von der Hauptmenge seines Farbstoffs befreit wurde, da sonst die beim Kochen mit Schwefelsäure ausfallenden reichlichen Mengen von Crocetin

1) Farmac. Westn. 1901, S. 124; durch Chem. Rep. 1901, S. 140.
2) Schweiz. Wchschr. f. Chem. u. Pharm. 1901, No. 29.
3) Chem. Ztg. 1901, S. 590.
4) Ztschr. d. allgem. österr. Apoth.-Ver. 1901, 495.
5) Ztschr. Unters. Nahr- u. Genussm. 1901, S. 368; d. Apoth. Ztg. 1901, 299.

nach kurzer Zeit das Asbestfilter verstopfen. Er erhielt folgende Werthe an Rohfaser: Sandelholz I = 61,12 %, Sandelholz II = 62,93 %; Saflor I = 12,53 %, II = 11,87 %; Safran I = 5,47 %, II = 5,1 % und III = 4,54 %. Der zu untersuchende Safran enthielt 20,33 % Rohfaser, so dass sich unter Annahme eines mittleren Rohfasergehaltes im Safran von 5 % und im Sandelholz von 62,5 % die Menge des zugesetzten Sandelholzes zu 26,66 % berechnen würde.

Labiatae.

Die wirksamen Bestandtheile der Collinsonia canadensis. Lohmann[1]) fand im Gegensatze zu den Untersuchungen anderer Autoren, dass die Wirksamkeit der Collinsonia canadensis, einer nordamerikanischen Labiate, auf das Vorhandensein eines Alkaloïdes zurückgeführt werden müsse. Dadurch, dass er 30 g der gepulverten Wurzel dieser Pflanze mit einem Gemisch von 72 cc Alkohol, 48 cc Wasser und 5 cc verdünnter Schwefelsäure erschöpfte, den Auszug abdampfte und mit Sodalösung schwach alkalisch machte, erhielt er 0,52 g eines krystallinischen Alkaloïdes, dass sich leicht in Aether, Chloroform und Alkohol, aber nicht in Wasser löste. Auch in verdünnter Schwefelsäure, Salzsäure und Salpetersäure war es löslich und wieder auskrystallisirbar. Es sublimirte nicht, sondern besass seinen Schmelzpunkt bei 62,5° C. Mit Chromsäure schwach erwärmt, gab es schöne Farbenreactionen von gelb durch roth zu grün. Verfasser wandte es in Dosen von 4×0,006 g, wie auch 3×0,004 g bei Erwachsenen gegen Cystitis an und constatirte neben starker diuretischer Wirkung eine bedeutende Besserung der Erkrankung ohne irgend welche unangenehme Nebenerscheinungen. Er warnt schliesslich vor einer Verwechslung dieses Alkaloïdes, dem wirksamen Principe der Collinsonia, mit dem sog. „Collinsonin", das zwar ebenfalls aus dieser Pflanze gewonnen wird, aber ein unbestimmtes Gemisch deren Bestandtheile mit Natriumchlorid darstellt.

Die Bildung des ätherischen Oeles in Mentha piperita. Ueber die Rolle der Chlorophyllfunction bei der Bildung von Terpenverbindungen hat Charabot[2]) an den Pfefferminzen Versuche angestellt und gefunden, dass das ätherische Oel der chlorophyllärmsten Varietät, der rothen Pfefferminze, die wenigsten Mentholester und die grössere Menge Menthon enthält. Die Blüthen spielen für die Chlorophyllfunction nur eine geringe Rolle. Licht, Höhenlage, Feuchtigkeitsgehalt der Luft und Temperatur sind sowohl auf die Chlorophyllfunction, als auch auf die Bildung der Ester von Einfluss.

Ueber das Scutellarin veröffentlichten Molisch und Goldschmiedt[3]) eine Arbeit. Molisch hat auf mikrochemischem Wege

1) Merck's Repert. 1901, 295, d. Pharm. Ztg. 1901, 848.
2) Chem. Ztg. 1901, 130. 3) Chem. Ztg. 1901, 581.

bei Scutellaria altissima L. nachgewiesen, dass hauptsächlich in Blättern und Blüthen, aber auch in anderen Organen eine krystallinische Verbindung enthalten ist, die eigenthümliche Reactionen zeigt. Ein Körper von gleichen Eigenschaften findet sich in allen Scutellaria-Arten und in einigen anderen Labiaten. Das wässerige Extract von Scutellaria altissima hat Goldschmiedt untersucht und drei Substanzen isolirt: Zimmtsäure, Fumarsäure und eine Verbindung von gelber Farbe, das Scutellarin, es hat die Formel $C_{21}H_{20}O_{12}$. Durch Schwefelsäure wird es in Scutellareïn $C_{15}H_{10}O_6$ und in einen zweiten Körper gespalten, der noch nicht isolirt aber kein Zucker ist. Das Scutellareïn bildet mit Mineralsäuren salzartige Verbindungen und wird durch Alkalien in Phloroglucin und p-Oxybenzoësäure zersetzt. Nach ihrem Verhalten ist die neue Verbindung den Flavonkörpern zuzuzählen, scheint aber mit dem Kämpferol, welches durch Alkali in gleicher Weise zerlegt wird, nicht identisch zu sein. Vielleicht ist das Scutellareïn von α-Phenyl-γ-pyron abzuleiten.

Lichenes.

O. Hesse[1]) lieferte weitere Beiträge zur Kenntniss der *Flechten und ihre charakteristischen Bestandtheile.* — *Usninsäuren.* Die Usninsäure $C_{18}H_{16}O_7$ ist in einer grösseren Anzahl von Flechten aufgefunden worden, z. B. in Usnea ceratina, Cladonia rangiferina var. silvatica, Parmelia caperata, Placodium saxicolum var. vulgare, Cetraria pinastri, Cetraria juniperi. Alle diese Flechten waren jedoch frei von inactiver Usninsäure, sie enthielten d-Usninsäure, mit Ausnahme von Cetr. pinastri und Cetr. juniperi, welche l-Usninsäure enthalten. Dasselbe gilt von Cetraria cucullata, Cetr. nivalis und Cladonia alpestris. — *Vulpinsäure.* Die Flechten welche Vulpinsäure oder damit verwandte Körper enthalten, zeichnen sich durch eine gelbe Farbe aus, die theils der Thallus, theils die Fortpflanzungsorgane (Soredien) derselben besitzen. — In *Candelaria concolor*, *Cand. vitellina, Sticta aurata, St. Desfontainii* kommt nach Hesses Untersuchungen ein besonderer, eigenthümlicher Farbkörper nicht vor, vielmehr ein Gemenge von *Calycin* und *Pulvinsäureanhydrid* in wechselnden Verhältnissen. — Als Bestandtheile von *Calycium chlorellum*, welche Flechte auf den Granit- und Gneiswänden des Wehrathales im Schwarzwalde kleinere oder grössere Flächen mit einem gelben Ueberzuge bekleidet, wurden grosse Mengen von Vulpinsäure, sowie Spuren von Leprarin ermittelt. — *Calycium flavum* (Lepra flava), eine im Schwarzwalde sehr verbreitete, leuchtend citronengelbe Flechte, enthält Calycin, welches Verf. schon vor etwa 20 Jahren darin entdeckte, ausserdem aber noch einen anderen Farbkörper, die *Chrysocetrarsäure* $C_{19}H_{14}O_6$. — *Cetraria islandica.* Diese Flechte tritt in mehreren Varietäten auf, welche als vulgaris, platyna,

1) Journ. pract. Chem. 1900, 62, 321.

crispa, subtubulosa usw. unterschieden werden. Die von verschiedenen Autoren gemachte Angabe, die Flechte enthalte Cetrarsäure, ist irrthümlich. Dieselbe ist nicht ursprünglich darin vorhanden, sondern bildet sich erst unter dem Einflusse von Alkalien, kohlensauren Alkalien usw., wenn solche zur Extraction angewendet werden, aus der vorhandenen *Protocetrarsäure* $C_{30}H_{22}O_{15}$ gemäss der Gleichung: $C_{30}H_{22}O_{15} + H_2O = C_{26}H_{20}O_{12} + C_4H_4O_4$
Protocetrarsäure Cetrarsäure Fumarsäure.
Ausserdem ist darin *Lichesterinsäure* $C_{18}H_{30}O_5$ enthalten, von der Verfasser drei Formen: α-, β- und γ-Lichesterinsäure unterscheidet, ferner noch eine Paralichesterinsäure und eine *Dilichesterinsäure* $C_{36}H_{60}O_{10}$. Diese Variationen der Lichesterinsäure treten auf je nach dem Standorte der Pflanze.

Liliaceae.

Ueber Aloë sprach A. Tschirch auf der Naturforscher-Versammlung zu Hamburg[1]). Zunächst berichtete Tschirch über das, was er betreffs der Herkunft der verschiedenen Sorten in Erfahrung gebracht hatte. Danach ist jetzt, wie ihm Marloth in Capstadt mittheilte, Aloë ferox Miller die Hauptquelle für *Cap-Aloë*. Was die Herstellung anbetrifft, so ist die bekannte Bereitung in der Ziegenfell-Mulde auch zur Zeit noch die meistens übliche Methode. Von anderen Aloë-Sorten wird die westindische, insbesondere die *Barbados-Aloë* von Aloë vulgaris Lam. (Aloë vera L.), die *Curaçao-Aloë* aber von Aloë chinensis Baker gewonnen, die der Aloë vulgaris nahesteht. Die *Jaferabad-Aloë* wird in Indien hergestellt und auch verbraucht. Nach den Mittheilungen von Hooper in Kalkutta wird sie von Aloe abyssinica Lam. in Kathiawar gewonnen und ist eine Hepaticasorte. Ueber *Uganda-Aloë* schreibt Deacon aus Herbertsdale (Capland): „Uganda-Aloë ist ein Name, den man in London der von unserer Firma nach dem neuen Verfahren (Eintrocknen in Holztrögen an der Sonne) bereiteten Cap-Aloë gegeben hat. Wir haben nicht herausfinden können, wer es gethan, jedenfalls geschah es ohne unser Wissen.“ Diese Aloë hat also mit Uganda nichts zu thun. Zur Kenntniss der Bestandtheile der Aloë theilte Tschirch mit, dass er jetzt die Formel für *Barbaloin* $C_{16}H_{16}O_7 . 3H_2O$ als sichergestellt betrachte. Von den 3 Molekülen Krystallwasser verliert es 1,5 beim Trocknen im Exsiccator, 2 bei 100° und alle drei erst bei 110° im Wasserstoffstrom. Nach Léger wird das Barbaloin in der Barbados-, Curaçao-und Jaferabad-Aloë von einem Isomeren, dem Isobarbaloin, begleitet, das, trotzdem es nur zu 0,4 bis 0,5 % vorhanden, doch von Bedeutung ist, weil es eine ganze Reihe von Reactionen bedingt, die bisher dem Barbaloin zugeschrieben wurden; insbesondere sind die Klunge'schen Reactionen auf diesen Körper zurückzuführen. Mit dem Barbaloin ist das aus der Curaçao-Aloë

1) Apoth. Ztg 1901, 692; Pharm. Centralh. 1901, 672.

hergestellte Curaçaloin Treumann's identisch. Fraglich ist noch, ob Socaloin, Zanaloin und Jaferabadaloin, die alle drei jedenfalls denselben Körper vorstellen, mit dem Barbaloin identisch sind. *Ugandaloin* ist derselbe Körper wie Capaloin ($C_{16}H_{16}O_7$); diese schon durch die Untersuchung festgestellte Thatsache fand später durch den obenerwähnten Bericht Deacon's ihre natürlichste Erklärung! Ob aber das Capaloin mit dem Barbaloin, mit dem es ja die gleiche Formel besitzt, identisch ist, konnte noch nicht mit Sicherheit festgestellt werden. Tschirch glaubt es nicht, da die Schmelzpunkte nicht übereinstimmen. Für *Nataloin* scheint die Formel $C_{16}H_{18}O_7$ durch die Elementaranalyse sicher gestellt; dasselbe weicht in seiner Zusammensetzung und seinen Reactionen von den übrigen Aloinen ab. Nach Léger ist es von einem Homonataloin $C_{15}H_{16}O_7$ begleitet, welches aber nicht immer vorhanden zu sein scheint. *Aloëemodin*, $C_{15}H_{10}O_5$, giebt die gleichen Reactionen wie das Sennaemodin, unterscheidet sich aber von der Rheumemodingruppe (Frangulaemodin, Cathartoemodin). Es ist in fast allen Aloë-Sorten, mit Ausnahme der Natal-Aloë und einer Socotrina liquida, gefunden worden. *Alonigrin* entsteht unter gewissen Bedingungen aus dem Emodin; es ist also ein Umwandlungsproduct. Ein anderes Umwandlungsproduct eines Aloins ist das Aloëroth; dasselbe konnte bisher nur aus der Natal-Aloë und aus der Isobarbaloin enthaltenden Barbados-Aloë dargestellt werden, jedoch scheinen die beiden Präparate nicht identisch zu sein. Das Aloëharz, soweit dasselbe untersucht ist, erwies sich als Resinotannolester, und zwar war das Tannol bei Cap- und Natal-Aloë an Paracumarsäure, bei Barbados-Aloë an Zimmtsäure gebunden. Das Barbaloresinotannol hat die Formel $C_{22}H_{26}O_6$ und liefert ein Dibenzoylderivat, während das Natalresinotannol ($C_{22}H_{22}O_8$) ein Tetrabenzoylderivat liefert. Die meisten Aloëreactionen erklärt daher Tschirch folgendermaassen: 1. Die Bornträger'sche Aloëreaction ist auf das Aloëemodin zurückzuführen. — 2. Die Histed'sche (rauchende HNO_3) und andere Oxydationsreactionen treten nur bei Nataloin führenden Sorten ein. — 3. Die H. Meyer-sche Reaction (mit Piperidin) kommt nur dem Nataloin zu. — 4. Die Paracumarsäurereaction kann nur dann eintreten, wenn das Harz einen Tannolester dieser Säure enthält. Sie kann daher zur Unterscheidung von Cap-Aloë und Barbados-Aloë dienen. — 5. Die Chrysaminsäurereaction wird bei Natal-Aloë ausbleiben, weil nur Barbaloin, Capaloin und Socaloin Chrysaminsäure liefern, das Nataloin aber nicht. — 6. Die Schonteten'sche Reaction (Fluorescenz nach Boraxzusatz) ist die empfindlichste Aloëreaction. Capaloin reagirt noch in einer Verdünnung von 1:200000. Nataloin giebt jedoch die Reaction nicht. — 7. Die Klunge'schen Reactionen (Bildung von Aloëroth) scheinen ausschliesslich dem Isobarbaloin und in etwas veränderter Form dem Nataloin zuzukommen. Sie sind eigentlich nur Barbados- und Curaçao-Aloëreactionen, wurden aber von Léger auch bei Jaferabad-Aloë erhalten. Reines Capaloin und reines Barbaloin geben sie nicht.

Ueber einige Aloëreuctionen; von Ed. Hirschsohn[1]). Bei der Ausführung einiger in der Litteratur verzeichneter Aloëreactionen an Mustern von Curaçao-, Zansibar-, Cap-, Socotra-, Barbados-, Hepatica- und Natal-Aloë kam Verf. zu folgenden Ergebnissen. Als allen von ihm untersuchten Aloësorten gemeinsame Reaction kann folgende aufgeführt werden: 10 cc einer wässerigen Aloëlösung (1:1000), versetzt mit 1 Tropfen Kupfersulfatlösung (1:10) und 1 Tropfen Wasserstoffsuperoxyd, geben beim Aufkochen eine intensive Himbeerfarbe. Bei Gegenwart von Weingeist geben Barbados- und Curaçao-Aloë obige Reaction stark, Natal-Aloë schwach, Cap-, Hepatica- usw. Aloë nicht. Die Gegenwart von anorganischen Säuren und Alkalien (z. B. Brunnenwasser) verhindern die Reaction, kleinere Mengen von Essigsäure sind ohne Einfluss. 10 cc Aloëlösung, mit 1 Tropfen Kupfersulfat- und 1 Tropfen Ferricyankaliumlösung (1:15) versetzt, gaben entweder eine bräunliche oder eine himbeerrothe Färbung, kocht man die Mischung, so bildet sich meist ein Niederschlag, und die abfiltrirte Flüssigkeit zeigt entweder eine gelbliche oder eine rosa Färbung; letztere tritt bei Curaçao-, Barbados-, Zansibar und Natal-Aloë ein. Wenn an Stelle von Ferricyankalium eine Lösung von Rhodankalium (1:15) oder eine von Nitroprussidnatrium (1:15) genommen wird, dann geben Curaçao- nnd Barbados-Aloë schon bei Zimmertemperatur, aber noch intensiver beim Kochen eine himbeerrothe Färbung. Werden 10 cc Aloëlösung mit 5—6 Tropfen einer kalt gesättigten Boraxlösung gekocht, so tritt eine rothe Färbung ein. Wässerige Aloëlösungen, die mehrere Monate alt sind, geben mit obigen Reagenzien entweder keine oder nur schwache oder nur ganz abweichende Reactionen; alte Aloëlösungen sind fast gar nicht bitter. Setzt man Aloëtinctur dem Sonnenlichte aus, so giebt dieselbe nach einiger Zeit nicht mehr die Reaction mit Kupfersulfat und Wasserstoffsuperoxyd. Verf. meint daher, dass es richtiger wäre, Aloepräparate vor Licht geschützt aufzubewahren.

In *Bulbine aloïdes*, welche in Südafrika als Antirheumaticum Anwendung findet, sind nach J. Gordon Sharp[2]). Protocatechusäure, eine rothe, adstringirende Substanz, Salze und möglicherweise auch ein Glycosid enthalten.

Nach Untersuchungen von J. Parkin[3]) bestehen die *Reserve-Kohlenhydrate der Hyacinthenzwiebeln* hauptsächlich aus Inulin. Derselbe unterscheidet in den Pflanzen drei verschiedene Arten von Inulin: 1. das in den Compositen und verwandten Familien vorkommende, 2. das in Hyacinthus, Scilla Yucca und Phleum vorhandene, und 3. das Inulin aus Galanthus und Leucojum.

J. Parkin[4]) hat in den Knollen von *Lilium candidum* ein

1) Pharm. Centralh. 1901, 63.
2) Pharm. Journ. 1900, 728. 3) Annals of Botany. 1900, 155.
4) Proc. Cambridg. Phil. Soc. 1901, 11, 139.

bisher unbekanntes Kohlenhydrat aufgefunden, welches bei der Hydrolyse Mannose, aber keine Glykose liefert. Er glaubt, dass dieses Kohlenhydrat im Pflanzenreiche vielfach anzutreffen ist.

Mittheilungen zur *Anatomie des Blattes von Sanseviera und und über die Sanseviera-Faser* lieferte H. Greilach [1]).

Liquidambaraceae.

Untersuchungen über Styrax; von L. van Itallie [2]). Nach Berichten von Importeuren aus Triest, dem Hauptstapelplatze des Styraxhandels, soll der Styrax aus gesunden Bäumen gewonnen werden; nach L. Planchon, Chr. Mohr und Möller dagegen ist derselbe ein pathologisches Product von Liquidambar orientalis Miller und L. styraciflua in Keinasien und Nord-Syrien. Er bildet sich erst nach der Verwundung des Baumes — im gesunden Holzgewebe findet sich keine Spur — und tritt an den verwundeten Stellen zwischen Holz und Rinde. Hier bilden sich infolge der Verwundung erst intercellulare, dann lysigene Balsamgänge, welche quer durchschnitten werden müssen, damit sie den Inhalt entleeren. Möller fasst seine Untersuchungen dahin zusammen: Alle Berichte über die Bereitung von Styrax lassen diesen aus der Rinde auskochen und reden überhaupt nicht vom Holze; da sie gerade in diesem sehr wichtigen Punkte unrichtig sind, verdienen sie um so weniger Vertrauen. In der Hauptsache ist durch die Untersuchung festgestellt: die Rinde und das jüngste, infolge der Balsambildung weiche Splintholz werden in kleinen Striemen vom Stamme genommen und zerhackt; die Rinde ist wertblos, sie wird nur mit weggenommen, weil ihre Entfernung zu viele Kosten verursachen würde. Wahrscheinlich beginnt man die Balsambildung im Frühjahr anzuregen durch Einhacken am Fusse des Stammes, um damit weiter fortzuschreiten. Das Auskochen der Späne hat mit der eigentlichen Balsambildung nichts zu thun. Zur chemischem Untersuchung verwandte Verf. Styraxsorten des Handels verschiedener Provenienz, welche durch Kneten möglichst vom Wasser befreit waren. Der Styrax, welcher vollständig löslich ist in Aether, Alkohol, Essigäther, Methyl- und Amylalkohol, Eisessig und Aceton, zum grössten Theil löslich in Benzol und Chloroform, nur wenig löslich in Petroleumäther und Toluol, wurde mit der vierfachen Menge Aether übergossen, ab und zu umgeschüttelt und nach 24 Stunden filtrirt; der Filterrest wurde im Soxhletapparat mit Aether ausgezogen. Der Rest des ätherischen Auszuges bildete ein braunes Pulver, welches nach Entfernung von Pflanzenresten mit Wasser und Alkohol behandelt wurde. Der wässerige Auszug liess nur einen sehr kleinen Rest zurück, der ausser Acht gelassen wurde, der alkoholische einen kleinen braunen,

---

1) Oesterr. bot. Ztschr. 1901, 132.

2) Nederl. Tijdschr. voor Pharm., Chemie en Toxicol. 1901, Juli-August, Arch. d. Pharm. 1901, 538.

nach Vanillin riechenden Rückstand. Die fernere einschlägige Untersuchung des ätherischen Auszuges (der Lösung des Styrax in Aether) lieferte freie Zimmtsäure, Vanillin, Zimmtsäure-Aethylester und Zimmtsäure-Phenylpropylester, Storesinol. Bezweifelt wird die Anwesenheit von fertig gebildetem Styrol im Styrax, weil sich dasselbe bei der Destillation von Zimmtsäure mit Wasser bildet. Der Vollständigkeit halber giebt Verf. die Ergebnisse der quantitativen Untersuchung von einer offenbar guten Styraxsorte. In Aether unlösliche Substanz 2,4 %, freie Zimmtsäure 23,1 %, Wasser ca. 14,0 %, aromatische Ester 22,5 %, Styrol und Vanillin 2,0 %, Harz 36,0 %. Von diesem Styrax waren die Säurezahl 81, Verseifungszahl 179, Esterzahl 98, Verseifungszahl der Mischung von Ester und Styrol 209. Der Gesammtgehalt an Zimmtsäure war 47,3 %, der Gehalt an freier Zimmtsäure 23,1 %, der Gehalt an gebundener Zimmtsäure 24,2 %, von der die Hälfte auf Rechnung des Harzes, die Hälfte auf die der aromatischen Ester kommt.

Untersuchungen von amerikanischem Styrax; von L. van Itallie [1]). Liquidambar styraciflua L., ein dem Liquidambar orientalis L. ähnlicher Baum, findet sich in den mittleren und südlicheren Staaten von Nord-Amerika, in Mexiko und den angrenzenden Staaten von Central-Amerika. Nicht selten wird er auch im südlichen China, auf Formosa und in Süd-Europa gezogen. Dieser Baum liefert einen Balsam, in Amerika Sweet Gum genannt, der mit dem asiatischen Styrax viel übereinkommt. Der Balsam kam anfänglich viel nach Spanien, doch schon um 1694 erklärte der Pariser Drogist Pierre Pomet, dass er selten sei. Ein Handelsartikel ist der Balsam nicht und es ist zweifelhaft, ob das, was unter dem Namen Sweet Gum im Handel vorkommt, das echte Product von Liquidambar styraciflua ist. Die Beschreibungen weichen so sehr von einander ab, dass die betreffenden Autoren verschiedene Producte behandelt zu haben scheinen. Mohr traf den Liquidambar styraciflua im Staate Mississippi an. Dort wurden die Bäume einige Fuss über dem Boden in der Breite von 8 Zoll von der Rinde befreit, wobei das Beil tief in das Splintholz eindrang. Das Harz drang aus dem Stamme hervor, da wo Holz und Rinde sich berühren, danach tropfte es aus dem jüngsten Splintholze. Nicht selten finden sich Hohlstellen mit Harz gefüllt von der Consistenz des Tolubalsams, einer weissen, festen, hier und da von braunen oder rothgelben Flecken oder Streifen durchsetzten Masse. Ob die Ausscheidung aus dem Holze erst nach Verlauf von einiger Zeit erfolgt, konnte nicht constatirt werden, wohl aber, dass die frisch gefällten Bäume zwischen Holz und Rinde keine Spur Harzabsonderung zeigten, und dass die frisch geschälte Rinde nur einen sehr geringen Balsamgeruch hatte. Der Styrax ist ja, wie auch das Sweet Gum, erwiessenermaassen (durch Mohr, Möller und Planchon) ein pathologisches Product.

---

1) Nederl. Tijdschr. voor Pharm., Chemie en Toxicol. 1901, September, Arch. d. Pharm. 1901, 532.

Der Balsam von Liquidambar styraciflua ist ein seltenes Product und daher in chemischer Hinsicht wenig untersucht. Verf. erhielt eine Balsamprobe von der Firma Lehn & Fink in New-York unter Versicherung der Echtheit und zum Vergleich eine kleine Menge von Tschirch, welche Mohr selbst in Mobile gesammelt hatte. Beide Balsame kamen in der Hauptsache überein, der aus New-York bezogene bildete eine halbfeste, klebrige, graue Masse mit weisslichen, krystallinischen Theilchen und gemengt mit Holz- und Rindenfragmenten. Der von Mohr mitgebrachte war heller und zeigte mehr Krystalltheilchen. Der Geruch beider Sorten war der des asiatischen Styrax, erinnerte aber mehr an Benzoëgeruch. Der Balsam löste sich bis auf die Holz- und Rindenfragmente fast ganz in Aether, Alkohol, Essigäther, Methyl- und Amylalkohol, Eisessig und Aceton, zum grössten Theil in Benzol und Chloroform, nur ein wenig in Toluol und Petroleumäther. Das Resultat der chemischen Untersuchung war: Freie Zimmtsäure, Vanillin, Styrol, Styracin, Zimmtsäure-Phenylpropylester, Styresinol, zum Theil frei, zum Theil als Zimmtsäureester. Styresinol hat fast alle Eigenschaften des Storesinols, dieselbe Zusammensetzung, denselben Schmelzpunkt, aber ein verschiedenes Drehungsvermögen.

Loganiaceae.

Zur *Werthbestimmung von Semen Strychni* giebt H. M. Gordin[1]) eine Untersuchungsmethode, von der er annimmt, dass sie den wahren Gehalt an Pflanzenbasen ohne jeden Verlust mit Sicherheit ermitteln lässt. Semen Strychni werden darnach geprüft, indem man 4 g der fein gepulverten Droge mit 50 cc modificirter Prollius'scher Flüssigkeit 4 Stunden lang in einer Schüttelmaschine digerirt, alsdann von der durch Absetzenlassen geklärten Flüssigkeit 25 cc (= 2 g Droge) abpipettirt und die Alkaloïde durch 3 maliges Ausschütteln mit je 25 cc angesäuerten Wassers aus der ätherischen Lösung entfernt. Die wässrige Lösung wird nun mit Ammoniak alkalisch gemacht und 3 Mal mit je 50 cc eines Gemisches von zwei Theilen Chloroform und einem Theil Aether ausgeschüttelt. Das Aetherchloroform wird dann vollkommen abdestillirt, der Rückstand in etwas Chloroform gelöst, mit 20 cc $^1/_{40}$-Normal-Schwefelsäure versetzt und die Alkaloïdbestimmung mit Hilfe von Mayer's oder Wagner's-Reagens nach der Methode zu Ende geführt, welche Gordin früher beschrieben hat.

Das fette Oel von Semen Strychni; von L. van Itallie[2]). Wie stellt sich das Entfetten der Strychnos-Samen für die Extractbereitung zum Alkaloïdgehalt? Verf. nahm 1 kg Pulver in Arbeit, zog dasselbe mit Petroleumäther aus und erhielt dann eine Ausbeute von 117 g Extract mit einem Gehalt von 20,1 %

1) Amer. Journ. of Pharm. 1901, No. 5; d. Pharm. Ztg. 1901, 451.
2) Pharm. Weekbl. 1901, No. 38; d. Apoth. Ztg. 1901, 694.

an Alkaloïden. Der Petroleumätherauszug lieferte 36 g = 3,6 % Fett, welches nach F. Meyer aus Oel-, Caprin-, Capryl-, Capron-, Butter- und Palmitinsäure, sowie dem Glycerid einer Säure mit 76,89 % Kohlenstoff und einem Schmelzpunkt höher als Stearinsäure besteht. Das Fett war bei gewöhnlicher Temperatur gelbbraun und weich, mit eingestreuten weissen Krystallkörperchen, welche erst bei 37° schmolzen, während die Hauptmasse des Fettes bei 22° flüssig wurde. Der Geruch war unangenehm, der Geschmack sehr bitter, die Säurezahl 63,1, die Verseifungszahl 172,4. Die Untersuchung lieferte 510 mg Alkaloïde, welche die Strychnin- und Brucinreaction gaben. Wird also durch die Entfettung dem Strychnos-Samen auch eine verhältnissmässig beträchtliche Menge Alkaloïde entzogen, so will Verf. davon bei der Extractbereitung nicht abrathen. Das so hergestellte Präparat hat ein besseres Aussehen, hält sich gut und besitzt den unangenehmen Geruch der Brechnüsse in viel geringerem Maasse.

Magnoliaceae.

Giftiger Sternanis; von C. Hartwich[1]). Verf. machte darauf aufmerksam, dass neuerdings im Handel Sternanis vorkommt, der 10 bis 20 % der giftigen Fürchte von Illicium religiosum enthält. Für das Auffinden der giftigen Früchte unter den echten ist zu bemerken, dass die ersteren im allgemeinen kleiner und weniger gut ausgebildet sind. Dann fällt auf, dass die Spitzen der Karpelle meist schärfer abgesetzt und aufgebogen sind, sowie dass die Samen gelb sind gegenüber der braunen Farbe der echten Früchte. Von den ausgelesenen Früchten zerkaue man je ein Karpell, die falschen Früchte schmecken im ersten Augenblick säuerlich, dann unangenehm scharf aromatisch, jedenfalls nicht nach Anis. Mit einzelnen Karpellen stellt man die von Lenz angegebenen Proben an. Wenn man die alkoholische Abkochung je einer Frucht mit Wasser verdünnt, dann mit Petroläther ausschüttelt, den Petrolätherrückstand in etwa 2 cc Essigsäureanhydrid löst und diese Lösung mit etwa 4 cc reiner concentrirter Schwefelsäure schichtet (nicht, wie Lenz angiebt, versetzt), so tritt bei den echten Früchten an der Berührungsstelle beider Flüssigkeiten sofort ein brauner Ring auf, während sich bei den falschen Früchten die obenstehende Essigsäureschicht grünlich färbt, eine schwache Braunfärbung an der Berührungsfläche tritt bei ihnen erst nach längerer Zeit auf. Der Zusatz einer ganz geringen Spur Eisenchlorid zur Essigsäure scheint die Reaction noch zu verschärfen.

Malpighiaceae.

Die nach Art des Coriamyrthins aus Coriaria myrthifolia zu Vergiftungen mit heftigen klonischen Krämpfen führende *neusee-*

1) Schweiz. Wohschr. f. Chem. u. Pharm. 1901, 104; d. Apoth. Ztg. 1901, 184.

ländische Giftpflanze Tut, von welcher drei Varietäten, *Coriaria ruscifolia C. thymifolia* und *C. angustissima,* existiren, verdanken ihre Giftigkeit einem Glycoside, das von T. J. Easterfield und B. C. Aston[1]) als Tutin und der Formel $C_{17}H_{20}O_7$ entsprechend bezeichnet wird. In den drei genannten Pflanzen wurden ausserdem Essigsäure, Gallussäure und Bernsteinsäure, in C. angustissima eine flüchtige Säure, $C_8H_8O_4$, in C. thymifolia auch Quercetin gefunden. Tutin bildet farblose Krystalle, die sich in Wasser (1,9 : 100), Aether (1,5 : 100) und Alkohol (8,2 : 100), leicht in Aceton, wenig in Chloroform, nicht in Benzin und Schwefelkohlenstoff lösen. Tutin und Coriamyrthin sind weder chemisch noch toxikologisch identisch, Tutin wirkt langsamer und weniger giftig.

Melanthaceae.

Der Colchicingehalt von Colchicumwurzel und Samen wurde von L. Schulze[2]) sehr hoch gefunden. Entgegen den Angaben anderer Autoren giebt derselbe für die Wurzel einen Durchschnittsgehalt von 0,4—0,5 % an, während er in den Samen durchschnittlich 0,6—0,7 % Colchicin fand.

Colchicin in Flores Colchici autumnalis L.; von J. B. Nagelvoort[3]). Zur Klärung der sich widersprechenden Ansichten betreffs des Colchicin-Gehaltes der Blüthen der Herbstzeitlose hat der Verf. frische, aus Lüneburg stammende Blüthen nach folgender Methode untersucht. Die frischen Blüthen mit einem Feuchtigkeitsgehalt von 1,5 % wurden mit 50 %igem Alkohol macerirt und ausgepresst, der Alkohol wurde abdestillirt und das Alkaloïd mit Tannin im wässerigen Rückstande niedergeschlagen. Die Tannate wurden durch Bleioxyd zersetzt. Das freigemachte Colchicin wurde mit Chloroform ausgeschüttelt und nach dem Abdestilliren desselben in Alkohol gelöst und mit Petroleumäther abgewaschen. Es betrug nach dem Trocknen $^1/_{10}$ %. Da der Schmelzpunkt des Alkaloïds eine sehr abweichende Zahl ergab, sollen im Herbst weitere Untersuchungen angestellt werden.

Ueber den Sitz und die Vertheilung der Alkaloïde in Veratrum album; von Carl Rundqvist[4]). Um über Sitz und Vertheilung der Alkaloïde in Veratrum album Aufschluss zu erhalten, behandelte Verf. Längs- und Querschnitte der verschiedenen Pflanzentheile mit concentrirten Lösungen von Phosphorwolframsäure und Ammoniummolybdat und wusch sie mit einem Glasstabe in mit Wasser gefüllten Uhrgläsern aus, um die Niederschläge aus den zerbrochenen Zellen zu entfernen. Die so erhaltenen Präparate

1) Pharm. Journ. 1901, 723.
2) Amer. Journ. of Pharm. 1901, No. 6.
3) Nederl. Tijdschr. voor Pharm., Chemie en Toxicol. 1901, S. 206; d. Apoth. Ztg. 1901, 528.
4) Pharm. Post 1901, S. 117; d. Apoth. Ztg. 1901, 204.

zeigten, dass Alkaloïde nur in den stärkeführenden Parenchymzellen zu finden sind und zwar hauptsächlich in denen, welche nach innen an die alkaloïdfreien Endodermiszellen stossen. In dem Gewebselemente des Centralcylinders und der Epidermis konnte Alkaloïd nicht nachgewiesen werden. Auch in den Zellmenbranen war kein Alkaloïd zu entdecken. Weiter konnte constatirt werden, dass der Gehalt an Alkaloïd am grössten in den älteren Theilen der Wurzel ist und gegen die Wurzelspitze zu abnimmt; in den äussersten Zellschichten war Alkaloïd überhaupt nicht mehr zu finden. Die Gewebselemente der Stengelachse hatten ähnliche Verhältnisse wie das Rhizom aufzuweisen. Hier ist der Alkaloïdgehalt jedoch, nach der Menge der Niederschläge zu urtheilen, wesentlich geringer als in dem Rhizom. Am wenigsten Alkaloïd findet man in den Zwiebelschuppen und in den Blättern. Zum besseren Nachweise in denselben empfiehlt es sich, die Schnittfläche der Präparate mit concentrirter Salzsäure zu befeuchten und schwach zu erwärmen, wodurch das Alkaloïd lebhaft roth gefärbt wird (Veratroïdin-Reaction). Nach Vorstehendem ist es wahrscheinlich, dass die Alkaloïde sich als Spaltungsproducte des in den Blättern vorgehenden chemischen Processes bilden.

Meliaceae.

Ueber *Radix Naregamiae* hat Rudolf Hauke[1]) eingehendere Untersuchungen angestellt. Die Naregamiawurzel kann hinsichtlich ihrer Wirkung mit der Ipecacuanhawurzel verglichen werden, wenn sie auch in botanischer bezw. pharmakognostischer Beziehung so wesentlich verschieden ist, dass sie kaum mit dieser verwechselt werden kann. Die Naregamiawurzel stammt von der einzigen Art der Naregamia, *N. alata W. et A.* ab, einem kleinen, nicht über 0,3 m hohen, in Ostindien einheimischen Strauche aus der Familie der Meliaceae. Die Droge besteht aus dem horizontal oder schräg abwärts gerichteten Wurzelstock und den langen, dünnen, von den Blättern befreiten Stengeln. Die Wurzelstöcke sind verschieden gekrümmt und verbogen, bis 1 dcm lang, 4 bis 5 mm dick, nach abwärts mit dünnen, fadenförmigen Nebenwurzeln besetzt, während von der Oberseite steif aufrechte, mehr oder weniger lange Stengel bezw. deren Reste entspringen. Die Hauptmasse der Handelswaare bilden die Stengelstücke. Diese sind bis 3 mm dick und oft bis 2 dcm lang, gerade oder etwas gekrümmt, oder hin- und hergebogen, einfach, zuweilen (auch vom Grunde aus verzweigt, hie und da mit Resten von Blättern besetzt. Die blassbraune, den wirksamen Bestandtheil fast ausschliesslich führende Rinde, die sich leicht von dem centralen, etwa zwei Drittel des Querschnittes einnehmenden, gelblichen, äusserst zähen und festen, rundlichen unter der Lupe radial gestreift erscheinen-

1) Ztschr. d. allg. österr. Apoth.-Ver. 1900, S. 781.

den Holzkörper trennen lässt, erscheint an der Oberfläche fein längsstreifig, am Wurzelstocke höckerig rauh, mit grauweisslichen Schuppen bedeckt. Die Droge besitzt einen eigenthümlichen, unangenehmen Geruch und einen widerlichen Geschmack. Wurzelstücke und Stengelstücke sind häufig noch unversehrt mit einander verbunden, so dass dann die Droge ein deutliches Bild von der Gestalt der entblätterten Pflanze giebt. Bezüglich der anatomischen Merkmale, welche Wurzel, Stengel und Blätter der Pflanze unter dem Mikroskop zeigen, sei auf die Originalabhandlung verwiesen. Bei der chemischen Untersuchung der Droge wurden gefunden: Harz 4,9% (davon 2,5% in Aether löslich), fettes Oel 1,0%, Alkaloïd (Naregamin) 0,3%, Farbstoff? Wachs 2,0%, Zucker 0,12%, Gummi, Asparagin, Amylum, Eiweissstoffe, Pectinsubstanzen 12,3, Asche 5,9 bis 7,1%. In Aether, Alkohol und Wasser unlösliche Substanzen (Holzfaser, Cellulose etc.) etwa 70%. Die Tinctur der Droge wurde von Bidie mit gutem Erfolge bei Dysenterie und als Expectorans verwendet. Nach Schöngut ist dieselbe ein gutes, hustenanregendes und schleimlösendes Mittel zu nennen. Sie wird in Dosen von 1,0 bis 3,0 g pro die verabreicht. Auch ein mit Vinum Xerense bereiteter Naregamiawein findet Verwendung, doch ist derselbe nicht zu empfehlen, da durch den im Sherry enthaltenen Gerbstoff das Alkaloïd gefällt wird.

Menispermaceae.

Eine mikrochemische Untersuchung der Colombowurzel, durch welche die Localisation von Berberin, Columbin und Columbosäure festgestellt werden sollte, hat C. Rundqvist[1]) zu einigen interessanten Beobachtungen geführt, wenn auch die gestellte Frage noch nicht mit aller Sicherheit beantwortet werden konnte. Reines Berberin löst sich leicht in concentrirter Schwefelsäure, sowie in starker Salpetersäure. Dabei färbt sich die Lösung anfangs gelbgrün bis schmutzig olivengrün, welche Farbe, und besonders in letzterem Falle, bald in eine braunrothe übergeht. Auch für das Columbin ist Schwefelsäure Reagens; es giebt damit eine dunkelrothe Farbenreaction. Bei gleichzeitigem Vorkommen beider ist aus der Reaction allerdings nur die Anwesenheit des erstgenannten mit Sicherheit zu erkennen, weil die später auftretenden Farben sich mit einander mischen und der Schluss dadurch sehr unsicher gemacht wird. Längs- und Querschnitte von 50 μ Dicke zeigten, mit Schwefelsäure behandelt, besonders nach einigem Stehen, gewöhnlich schön ausgebildete Krystalle, die in zwei verschiedenen Formen, Berberin in grösseren prismatischen, sternförmig vereinigten Nadeln, Columbin in kleinen einzelnen Säulen, auftreten. Die Krystalle waren sowohl im Xylem als im Phloem, nicht dagegen im Periderm zu finden. Im Holz-

1) Schweiz. Wschr. f. Pharm. 1901, No. 22; d. Pharm. Ztg. 1901, 469.

körper schienen die Gefässparthien und in der Rinde die daran anschliessenden Siebtheile berberin- und columbinfrei zu sein. Doch lässt sich mit Schwefelsäure als Reagens ein absolut genaues Urtheil über die Vertheilung beider in der Droge nicht gewinnen, da die Diffusion immer mit zu berücksichtigen ist. Dasselbe war der Fall bei Verwendung anderer gebräuchlicher Reagentien. Zur Trennung der Columbosäure von Berberin und Columbin erschien Phosphormolybdänsäure einigermaassen geeignet. Das Phosphormolybdat löst sich in Ammoniak mit blauer Farbe. Behandelt man dünne Schnitte der Droge mit dem Reagens und Ammoniak und wäscht sie mit Wasser aus, so erscheint ein Theil des Columbosäuresalzes in Lösung zu gehen. Weiter mit Ammoniak behandelt, zeigten die Präparate, dass sich der Niederschlag hauptsächlich in den äusseren Theilen der secundären Rinde, in dem zwischen den Baststrahlen liegenden Parenchym befindet. In den inneren isodiametrischen Parenchymzellen nimmt der Gehalt nach dem Cambium zu allmählich ab. Dass auch das Parenchym des Holzkernes in physiologischer Beziehung ähnlich functionirt wie das Rindenparenchym, beweisen die Localisationsverhältnisse in demselben. Auch hier findet man den Niederschlag vorzugsweise in den älteren Gewebselementen der Markstrahlen. Eine vollständige Trennung des Berberins von der Columbosäure ist jedoch nicht gelungen. Auch das Columbin lässt sich nur mit Schwierigkeit von den übrigen Stoffen vollkommen scheiden. Durch Maceration des Schnittes mit kaltem Wasser und nachfolgende Behandlung mit Schwefelsäure könnte allerdings ein Einblick in die Vertheilung gewonnen werden. Eine schöne Columbinreaction erhält man auch bei vorgängiger Verwendung von Essigsäure als Auslaugemittel. Um noch bessere Resultate zu erreichen, empfiehlt es sich, die Schnitte zunächst durch Erwärmen mit 10 Tropfen Salzsäure, verdünnt mit Wasser, stärkefrei zu machen und dann auf Columbin zu prüfen. Auf Grund der hierbei auftretenden Krystalle gelangt man zu einem ähnlichen Resultat wie oben. Jedoch liegt das Maximum des Columbingehaltes etwas näher dem Cambium. Die Vertheilung sowie die Lage des Maximalgehaltes an Columbosäure kann man schon makroskopisch annähernd an der gelben Färbung erkennen, noch leichter wird dies bei Behandlung mit Ammoniakdampf, da dieser eine Braunfärbung erzeugt. Unter dem Mikroskop erkennt man, dass die Säure in dünnen Lagern die Stärkekörner und die Zellwände bedeckt. Die Zellmembran selbst ist frei davon. Im Allgemeinen scheint die Columbosäure eine grössere Verbreitung als das Berberin zu besitzen. Auch die meisten Korkzellen des Periderms zeigen einen gelben Inhalt.

Mimosaceae.

Ueber die Ursache der Bildung des Gummi arabicums berichtete Walter Busse[1]) aus eigener Anschauung. Das Gummi

1) Tropenpflanzer 1901, 20; Apoth. Ztg. 1901, 64.

bildet sich nur infolge von Verwundungen der Bäume, welche abgesehen von wenigen zufälligen Ausnahmen, ausschliesslich durch Ameisen hervorgerufen werden. Die Thiere bahnen sich durch die Rinde der Akazien Gänge, um in das Holz zu gelangen, wo sie sich Höhlungen schaffen, die sie als Wohnungen benutzen und in die sie ihre Eier ablegen. Das aus den Wunden fliessende Gummi wird von den Ameisen nicht verwendet, sondern bildet direct ein Hinderniss für sie, da es die Oeffnungen verschliesst, sodass wieder andere Ausgänge angelegt werden müssen. Für die Gummiausscheidung ist nicht nur das Vorhandensein einer oder mehrerer Ameisenarten in der betreffenden Gegend entscheidend, sondern auch noch andere Factoren, so namentlich die Jahreszeit. Die reichlichste Ausscheidung von Gummi findet kurz nach Schluss der Regenzeit statt. Die Färbung und das Alter des Gummi stehen in keinen Abhängigkeitsverhältniss zu einander. Oft findet man an demselben Baume weiche tiefbraune Ausflüsse neben glasharten farblosem Gummi. Die Färbung ist in vielen Fällen jedenfalls auf die Beimengung von gerbstoffartigen Substanzen zurückzuführen.

Die Entstehung des Gummi arabicums in Südwestafrika; von Gentz[1]). Mit Bezug auf die von Busse gemachte Mittheilung, dass sämmtliches in Ostafrika aus den verschiedenen Akazienarten gewonnene Gummi seine Entstehung lediglich der Thätigkeit von Ameisen verdankt, ist eine Mittheilung der Ursachen des Gummiausflusses bei den südwestafrikanischen Akazien von Interesse. Hier sind es hauptsächlich zwei Insekten, die tiefe Gänge in das Holz der Bäume bohren, eine grosse, fingerlange, braune Raupe, die der unseres deutschen Weidenbohrers sehr ähnelt, und ein etwa 4 cm langer, mit starken Zangen ausgerüsteter schwarzbrauner Käfer. Während erstere kreisrunde Gänge von etwa 1 cm Durchmesser in den Stamm bohrt, ist der Querschnitt der Gänge des letzteren grösser und hat eine ovale Form; sie erinnern sehr an die Spuren von Bohrkäfern in einigen unserer deutschen Holzarten. In den verlassenen Gängen siedeln sich später — oder vielleicht auch gleichzeitig — Ameisen an, die das Innere der häufig nur noch durch die Rinde zusammengehaltenen und beim ersten starken Wind umstürzenden Bäume oft bis hoch in die Zweige hinauf voll Sand tragen. Sonderbarerweise findet man diese Zerstörungen nur an den sogenannten „Dornbäumen“ (Acacia horrida), während der ihr nahe verwandte und auch äusserlich sehr ähnliche „Kamelbaum“ (Acacia Giraffae), wohl wegen seines härteren Holzes, vollständig von den fremden Gästen verschont bleibt. Das Harz oder „Heira“, wie es die Eingeborenen nennen, fliesst reichlich aus den Wunden und findet sich oft in grossen Klumpen an oder unter den Bäumen. Es bildet einen nicht unwichtigen Ausfuhrartikel und wird in vielen Gegenden eifrig gesammelt. Nur das krystallhelle, weisse Heira ist von Werth. Von

1) Tropenpfl. 1901, S. 601; d. Apoth. Ztg. 1901, 903.

den Eingeborenen wird es auch gegessen; wenn man Hunger und nichts anderes zu essen hat, schmeckt es — besonders in erstarrtem Zustande — garnicht so übel; doch verursacht es, in grösseren Mengen genossen, heftige Blähungen. Die Verwüstungen, die die beiden genannten Thiere in dem grösstentheils aus Dorn- und Kamelbäumen zusammengesetzten Baumbestand der Flussläufe anrichten, sind gross und erinnern an die Zerstörungen der Nonnenraupe in manchen deutschen Kiefernwaldungen. Es ist daher sehr fraglich, ob der aus der Heiragewinnung gezogene Nutzen den Schaden aufwiegt, der durch die Verwüstungen in dem Baumbestand der holzarmen Colonie angerichtet wird.

Der Wasser- und Pentosangehalt des Gummi arabicum. Um die feineren Unterschiede der einzelnen Gummisorten des Handels festzulegen und vielleicht auch den Nachweis, sowie die nähere Bestimmung von fremden Gummen im Gummi arabicum zu ermöglichen, hat R. Hefelmann[1]) den Pentosangehalt der wichtigsten Handelssorten des Gummi arabicum eingehend studirt. Das gesteckte Ziel wurde hierdurch zwar nicht erreicht, doch dürften die Arbeiten des Verfassers neben den von O. Fromm veröffentlichten Untersuchungen zur Klärung des chemischen Charakters des arabischen Gummis wesentlich beitragen. Aus den von Hefelmann gesammelten analytischen Daten geht deutlich hervor, dass der Pentosangehalt der Gummen innerhalb weiter Grenzen, von 20,65 beim Australgummi bis 51,21 beim argentinischen Gummi, schwankt und dass die höchsten Werthe, die von Tollens und vom Verf. bei Kirschgummi ermittelten Werthe von 40,1 bezw. 37,5 noch ganz erheblich übersteigen. Die Bestimmung des Pentosangehaltes liefert daher keinen Anhaltepunkt für etwaige Verfälschung der Gummen durch Kirschgummi. Ebenso wenig gestattet der ermittelte Pentosangehalt einen Rückschluss auf den Handelswerth der Gummen im Allgemeinen. Einzelne Gummen mit geringem Pentosangehalt zählen allerdings zu den guten und besten Handelsmarken, andere aber wieder sind im Handel ziemlich niedrig bewerthet. Auch der Wassergehalt der lufttrocknen Gummen, der zwischen 8,5 und 17 % liegend gefunden wurde, spielt keine wichtige Rolle. Das klebkräftigste und deshalb beste Kordofangummi hat wenig Pentosan (29,4 %), noch weniger Pentosan (20,6 %) zeigt jedoch das Australgummi, das unter allen Handelssorten als das am wenigsten klebfähige bekannt ist. Gummi Madras mit 46,33 % Pentosan liefert im Verhältniss 1 : 2 gelöst eine viskose und klebkräftige Lösung im Gegensatz zu Australgummi, das eine dünnflüssige Lösung giebt, ähnlich dem Barbarygummi mit 37,7 % Pentosan. Wie Fromm ganz zutreffend hervorhebt, wird der Handelswerth der Gummen keineswegs ausschliesslich nach der Klebfähigkeit bemessen, sondern auch nach der Farbe des Rohgummis und dessen Lösung. Hell lösliche, gut klebende Gummen sind meist theurer als dunkellösliche. Für

---

1) Ztschr. f. öffentl. Chem. 1901, No. 11; d. Pharm. Ztg. 1901, 563.

gewisse Industriezweige wird Werth auf hohen Glanz, Geschmeidigkeit, Nichtabblättern des Aufstrichs gelegt. Das wichtigste technische Prüfungsmittel bleibt das Viscosimeter.

Ueber *die Eigenschaften und technische Werthbestimmung des Gummi arabicum* veröffentlichte O. Fromm [1]) eine umfangreiche Studie, die umso mehr Beachtung verdient, als dem Verfasser ganz aussergewöhnlich grosse Mengen von Versuchsmaterial zu Gebote stand. Derselbe stellte seine Versuche im Laboratorium der Reichsdruckerei an, die jährlich etwa 60000 kg Gummi arabicum verarbeitet, und konnte zunächst die grosse Verschiedenheit der nach Deutschland gelangenden Handelssorten bestätigen. Diese Verschiedenheit zeigt sich schon bei der Herstellung von 10 %igen wässerigen Lösungen, deren sich der Verf. zur Bestimmung der Viscosität bediente. Man bemerkt dabei sogleich zwei für die Beurtheilung des betreffenden Gummis nicht unwichtige Eigenschaften, nämlich ihre Farbe und ihre Neigung zum Schäumen. Die Farbe der Lösungen variirt von wasserhell bis tief rothbraun, wobei zu bemerken ist, dass nicht immer von der Farbe des trocknen Gummis auf die Farbe seiner Lösung geschlossen werden kann. Alle Gummen haben in höherem oder geringerem Grade die Eigenschaft zu schäumen, die nach Wiesner ihre Ursache in einem Gehalt von Enzymen hat. Auch eine gewisse Menge Schleim, d. h. unlöslicher, nur quellbarer Substanz, wurde in sämmtlichen Gummisorten regelmässig gefunden. Die Bestimmung des Säuregrades (der freien Säure) ist sehr einfach, da sich Gummilösungen anstandslos mit Zehntelnormal-Natronlauge unter Anwendung von Phenolphtaleïn als Indicator titriren lassen. Da es sich immer nur um geringe Mengen Alkali handelt, ist es vortheilhafter, Zwanzigstelnormallauge zu verwenden, zumal der Farbenumschlag noch vollkommen scharf erfolgt. Der Verbrauch an Zehntelnormalalkali beträgt für 50 cc 10 % Gummilösung im Mittel etwa 2,1 cc, manche Sorten brauchen mehr, bis zu 2,6 manche weniger, bis herab zu 1,5 cc. Die höchsten beobachteten Zahlen sind 3,2—2,8—2,95—2,85—9,8 cc, die niedrigsten 1,4—1,35 1,5 cc. Multiplicirt man, wie eine einfache Rechnung ergiebt, die verbrauchte Anzahl Cubikcentimeter Zehntelnormalnatronlauge mit dem Factor 0,9112, so bekommt man eine Zahl, welche angiebt, wie viel Milligramme Natronhydrat zur Sättigung von 1 g wasserfreiem Gummi erforderlich sind. Multiplication mit dem Factor 1,2731 ergiebt diesen Werth für Kalihydrat und damit einen der „Säurezahl" der Fette analogen Werth. — Die Viscosität wurde in 10 %igen filtrirten Lösungen mit Hilfe des Engler'schen Viscosimeters bei 20° C. bestimmt. Die so erhaltenen Werthe liegen in der Regel in der Nähe der Zahl 2, sie schwanken nach aufwärts bis etwa 2,6, nach abwärts bis etwa 1,3. Der höchste Werth, der überhaupt beobachtet wurde war 6,27, der niedrigste 1,13. Es sind nach die Angaben von Rideal und Youle, wonach 10 %ige Lösungen

1) Ztschr. f. anal. Chem. 1901, No. 3; d. Pharm. Ztg.

von Gummi arabicum eine absolute Viscosität von 1,0639 bis 1,1850 haben, zu niedrig, und die Angaben von Hirschsohn, der für die verschiedenen Gummiarten Werthe von 1,12, 2,5, 3,4 und 4,6 feststellte, fast durchweg zu hoch. Bei längerem Aufbewahren der Lösung verringert sich die Viscosität, während die Säurezahl langsam ansteigt, obgleich ein Sauerwerden durch Gährung nicht zu beobachten war. Die zur Untersuchung gekommenen Gummen zeigten in weit überwiegender Mehrheit (die besseren Sorten ganz ausnahmslos) negative optische Drehung. Der direct abgelesene Drehungswinkel α_D steigt bis auf etwa — 3° oder wenig mehr (entsprechend einer specifischen Drehung von $[\alpha]_D = -34°$). Meistens liegt α_D zwischen — 2° und — 3°, entsprechend einem $[\alpha]_D$ zwischen 23° und 34°. Unterhalb — 2° liegende Drehungswinkel sind schon seltener, und positive Drehungen bilden die Ausnahme. Als Ursache für das so stark schwankende Drehungsvermögen der Gummiarten nimmt man gewöhnlich an, dass im Gummi wechselnde Gemenge sehr ähnlicher, aber mit verschiedenem Drehungsvermögen begabter Substanzen vorliegen. Jedenfalls darf man nach Fromm die Ursache nicht in den kleinen Mengen Zucker suchen, die im Gummi nachgewiesen sind und die ihre Gegenwart dadurch verrathen, dass die meisten Gummen alkalischer Kupferlösung gegenüber ein geringes Reductionsvermögen zeigen. Danach ist die in der Litteratur verbreitete Angabe, dass Gummi arabicum nicht reducire, aber auch nicht mehr aufrecht zu halten. Es giebt kaum Gummen, die gar keine Reductionswirkung ausüben. Dagegen wurde durch den Verf. bestätigt, dass beinahe alle Gummisorten auch in stark verdünnten Lösungen durch Bleiessig verdickt werden; es giebt indessen auch solche Arten, die diese Reaction nicht geben, sich vielmehr in dieser Beziehung wie Dextrin verhalten. Doch sind diese Fälle selten und sie betrafen immer solche Sorten, die auch in anderen Eigenschaften vom normalen Verhalten abwichen, gewöhnlich dunkel gefärbte, als Amrad oder Gesirah angebotene Proben. Allgemein interessant erscheint die durch zahlreiche Belege erhärtete Behauptung des Verf., dass manche Gummiarten beim blossen Aufbewahren ihre Eigenschaften ändern können. Die Veränderung war in allen beobachteten Fällen eine solche zum Schlechteren, so dass man von einem „Zurückgehen" des Gummis sprechen kann. Das Zurückgehen erstreckt sich, soweit bisher beobachtet werden konnte, auf die Viscosität, den Säuregrad und damit parallel gehend auch auf die Klebfähigkeit. Die Schleimmenge scheint dabei zuzunehmen, während die Drehung am meisten beständig zu sein scheint. Dass dem Handel diese Erscheinung der Sache nach nicht unbekannt ist, geht auch den vielfach gebrauchten Bezeichnungen: reif, halbreif, viertelreif eines Gummis hervor. Bezüglich der Werthbestimmung des Gummis zu Klebzwecken muss auf die Originalarbeit verwiesen werden.

Ueber das *Gummi von Acacia detinens Burch;* von C. Mannich[1]).

1) Tropenpfl. 1901, S. 284; d. Apoth. Ztg. 1901, 454.

Das Gummi wird im nördlichen Hererolande in der Gegend von Watersberg in Menge gesammelt. Es bildet gelb braune, kugelige Klumpen von der Grösse einer Haselnuss. Das Gummi soll ziemlich dickflüssig aus der Rinde treten und niemals weiss, sondern stets gelb gefärbt sein. Es löst sich in der doppelten Menge Wasser zu einem gelben, etwas gallerartigen Schleim von schwach saurer Reaction. Geruch und Geschmack zeigen nichts Auffallendes. Der Schleim zeigt alle Reactionen des Gummi arabicum. Seine Klebkraft ist recht bedeutend. Der Aschengehalt des Gummis beträgt 2,68 %. Das Product ist als ein reines gutes Gummi anzusehen, das zu allen Zwecken Verwendung finden kann, nur vom Gebrauche in der Medicin würde es wegen seiner dunklen Farbe auszuschliessen sein.

Catechu. Nach Caesar u. Loretz ist die auch im D. A.-B. IV. beibehaltene Forderung des Aschegehaltes (6 %), Rückstand vom wässerigen Auszuge (15 %) bei Pegu-Katechu leicht zu erfüllen, dagegen beträgt der Rückstand vom alkoholischen Auszuge bei den von ihnen in diesem Jahre geprüften Handelssorten durchweg 30—40 % und ist die Forderung des D. A.-B. IV, welches auch hierbei 15 % verlangt, nicht zu erfüllen. Die Gambir-Sorten des Handels entsprechen auch in dieser Hinsicht, sowie hinsichtlich des Aschengehaltes und der Löslichkeit in Wasser nicht den Forderungen des D. A.-B. IV[1]).

Für die in Alkohol unlöslichen Theile von *Catechu* empfiehlt Dieterich[2]) als höchste Grenze 30 % und nicht, wie bisher im Arzneibuch, 15 % anzugeben, da eine solche Waare im Handel höchst selten vorkommt. Speciell von Pegu-Catechu hat Dieterich nie so wenig in Alkohol unlösliche Antheile gefunden; die in einer Tabelle angegebenen Resultate von 6 Untersuchungen schwanken zwischen 25,71 und 41,86 %.

Ein Bandwurmmittel aus Deutsch-Südwestafrika (Albizzia anthelmintica). Dem Colonialwirthschaftlichen Comitee sandte R. Pinter aus Brakwater bei Windhoek ein Packet Stamm- und Zweigrinde von Albizzia anthelmintica ein. Die Untersuchung der Rinde durch Carl Mannich ergab folgendes: Die Rinde bildet grosse rinnenförmige Stücke von grobkörnigem Bruche. Auf der Aussenseite ist sie braun, innen gelb. Der Geschmack ist zuerst bitter, nachher kratzend und ekelhaft süsslich. Die Untersuchung bestätigte die Anwesenheit eines leicht spaltbaren, saponinähnlichen Körpers; ausserdem konnte ein Alkaloïd nachgewiesen werden, das von dem Saponin schwer zu trennen ist. In Europa ist die Droge unter dem Namen Musenarinde bekannt.[3])

---

1) Caesar u. Loretz, Halle, Handelsbericht 1901, Sept.
2) Helfenberg. Ann. 1900.
3) Tropenpfl. 1901, S. 332.

Monimiaceae.

Ueber Folia Boldi. Von F. W. Neger.[1]) Die Boldoblätter, welche als wirksames Mittel gegen Leberleiden empfohlen worden sind, stammen von *Peumus Boldus* Mol. ab, einem im mittleren Chile häufig vorkommenden, zur Familie der Monimiaceae gehörigen Baume. Sie sind oval-elliptisch, vorn stumpf, ganzrandig, der Rand etwas nach unten gebogen und durch einen harten Baststrang gefestigt. Ihre Farbe ist im trockenen Zustande blassgrün, zuweilen fast weiss. Ober- und Unterseite des Blattes fühlen sich in Folge zahlreicher, von Büschelhaaren gekrönter Höcker rauh an. Die Spaltöffnungen sind — nur an der Unterseite — schon mit der Lupe in Form zahlloser weisser Punkte zu erkennen. Die Blätter von *Cryptocarya peumus Nees,* mit denen die Boldoblätter verwechselt werden können, sind wenig grösser, in trockenem Zustande in der Regel dunkler, elliptisch-länglich eiförmig, an der Spitze wenig verschmälert, oben glänzend, an der Unterseite schwach bläulich bereift, der Mittelnerv ockerbraun und an der Unterseite ziemlich erhaben. Der Rand ist ganz, kaum nach unten umgebogen, aber stets mehr oder weniger auffallend wellig verbogen. Auf dem Querschnitt zeigen die Boldoblätter an der Blattoberseite eine sehr dickrandige Epidermis und ein ein- bis zweischichtiges Hypoderm, aus dickwandigen Zellen bestehend. Die Büschelhaare sitzen auf Höckern. Die grossen, ätherisches Oel enthaltenden Secretzellen befinden sich hauptsächlich im Mesophyll. Die an der Unterseite sitzenden Büschelhaare entbehren der Höcker. Der Blattquerschnitt von Cryptocarya peumus zeigt ein weniger mächtig entwickeltes Hypoderm und ist, von anderen weniger charakteristischen Merkmalen abgesehen, von demjenigem der Boldoblätter leicht durch das vollkommene Fehlen der Büschelhaare zu unterscheiden. Die Boldoblätter enthalten ein ätherisches Oel vom specifischen Gewichte 0,9183 bei 18,7° C., das sich am Licht sehr bald dunkel färbt und mit Eisenchlorid eine hellgrüne Färbung giebt, ferner ein Alkaloïd, von Bourgoin und Verne „Boldin“ genannt. Dasselbe besitzt einen bitteren Geschmack, löst sich schwer in Wasser, ist aber in Alkohol, Aether, Chloroform, Benzin, Alkalien und Säuren leicht löslich. Durch concentirte Schwefelsäure oder Salpetersäure wird es rot gefärbt. Ausserdem ist in den Boldoblättern Gerbstoff und — nach Chapoteaut — ein Glykosid von der Zusammensetzung $C_{30}H_{52}O_8$ enthalten. Letzteres soll hypnotische Wirkung haben. Ausser der Verwendung der Blätter für medicinische Zwecke empfiehlt der Verfasser das ätherische Oel derselben für sich oder in Mischungen mit Eucalyptusöl, Kiefernduft und dergl. als Zimmerparfüm.

Myricaceae.

Bezüglich des *Baues der Stengel von Myrica Gale L. und*

1) Pharm. Centralh. 1901, S. 461.

Myrica cerifera L. machte Krembs[1]) mikroskopisch-anatomische Untersuchungen, deren wichtigste Resultate folgende sind: Die Stengel von Myrica Gale zeigen äusserlich eine rothbraune Färbung und zahlreiche deutlich sichtbare Lenticellen; sie besitzen 4 bis 6 mm im Durchmesser. Die Rinde kann schon mit blossem Auge als deutlich geschieden vom Holz erkannt werden und schält sich äusserst leicht ab. Sie besteht aus einer Korkschicht, die ungefähr 1/3 der Rinde beträgt und zusammengepresste äussere, braungefärbte und innere längliche, viel Gerbsäure enthaltende schmale Korkzellen erkennen lässt, während die beiden übrigen Drittel durch ein Tannin, Stärke und Krystalle einschliessendes Rindenparenchym und durch die Bastfaserschicht ausgefüllt werden. Die letztere enthält Gruppen von 5—25 Fasern; die Steinzellen bilden einen vollkommen geschlossenen Ring. Das Holz ist durch schmale Markstrahlen in viele enge Keile getheilt und besitzt dicke Holzfasern und weite Gefässe. Letztere finden sich besonders angehäuft an der Grenze des Frühjahr- und Herbstholzes vor. Die Markstrahlen enthalten viel Tannin, während das im Centrum befindliche Mark auch Gummi enthält. Die Stengel von Myrica cerifera sind etwas dicker (5—8 mm im Durchmesser) und zeigen ein graues Aussehen. Die Rinde ist vollkommen ähnlich der von Myrica Gale, während das Holz als einzigen Unterschied etwas weitere Gefässe über das ganze Xylem gleichmässiger vertheilt enthält. Auch das Mark nimmt einen grösseren Raum ein und enthält im Gegensatze zu Myrica Gale Stärke. Krystalle wurden ebenfalls, doch weniger häufig, gefunden. Beide Drogen werden in Amerika arzneilich verwendet und besitzen expectorirende und zusammenziehende Wirkung. Auch als krampfstillendes Mittel werden sie mit Erfolg angewandt.

Myristicaceae.

Die Nützlichkeit des Kalküberzuges der Muscatnüsse. Bekanntlich pflegt man, um die Muscatnüsse vor Angriffen durch Insekten zu schützen, dieselben mit Kalk zu überziehen. Die oftmals bezweifelte Nützlichkeit und sogar die Nothwendigkeit dieser Behandlung beweist Tschirch[2]) durch folgenden Versuch: 12 Muscatnüsse wurden mit verdünnter Essigsäure und nachher mit Wasser abgewaschen, um den Kalk aus denselben abzusondern. Nach dem Eintrocknen wurden dieselben mit 12 anderen, noch mit Kalk überzogenen Früchten in einen Topf gebracht, in welchen einige am häufigsten die vegetabilischen Waaren zerfressende Insecten eingeführt wurden. Nach 6 Monaten waren alle entkalkten Nüsse von den Insecten verzehrt und vertilgt worden, während die durch die Kalkschicht geschützten ganz unverletzt waren.

---

1) Pharm. Arch. No. 7, 1901; d. Pharm. Ztg. 1901, 1011.
2) Giron. di Farmac. di Trieste 1900, 5, 296; d. Chem.-Ztg. 1900.

D. Hooper[1]) beschrieb zwei verschiedene Arten von flüssigem *Myristica-Kino,* die er aus Indien erhielt. Die eine Sorte stammte von *Myristica gibbosa* Hook. Dieselbe hinterlässt nach dem Eindampfen zur Trockne eine an Malabar-Kino erinnernde Masse mit 33,6 % Gerbstoff (Kinogerbsäure), der sich in heissem Wasser sowie in Alkohol löst. Beim Auflösen in Alkohol bleibt etwas Calciumbitartrat ungelöst zurück. Die wässerige Lösung reagirt sauer und besitzt eine dunkelrothe Farbe. Der zweite flüssige Kino stammte von *Myristica-Kingii* Hook. Die beim Verdampfen verbleibende Masse enthielt 30,2 % Gerbstoff mit etwas Calciumtartrat.

Ueber die Gewinnung von Myristinsäure aus den Samen der Virola venezuelensis Warb.; von H. Thoms und C. Mannich[2]). Die Samen von Virola venezuelensis Warb., Myristicaceae, besitzen eine mit grossen schwarzen Flecken bedeckte, leicht zerbrechliche Samenschaale, sind schwach gerieft und haben eine eiförmige Gestalt. Ihre Länge beträgt durchschnittlich 15 mm, das Gewicht 0,55 g. Der grosse Kern hat die Gestalt des ganzen Samens und eine braune, gerunzelte Oberfläche. Er ist sehr fettreich. Das Fett ist fast geruchlos, ätherisches Oel ist nicht vorhanden. Mit Aether wurden 47,5 % eines Extraktes erhalten, das nach zweimaligem Umkrystallisiren aus Aether in völlig weissen, bei 54 bis 55° schmelzenden Krystallen erhalten wurde und aus Trimyristin bestand. Die durch Verseifen des Glycerids erhaltene Säure schmolz bei 53° und lieferte auf Myristinsäure stimmende Werthe. Das Amid zeigte nach dem Umkrystallisiren den Schmelzpunkt des Myristinsäureamids von 102°. Es kann daher keinem Zweifel unterliegen, dass die Hauptmenge des Fettes aus dem Glycerid der Myristinsäure besteht. Oelsäure aus den Mutterlaugen der Myristinausscheidung zu gewinnen, gelang nicht.

Myrsinaceae.

Zwei neue Arten der Gattung Embelia Burm. aus China wurden von C. Metz[3]) untersucht.

Myrtaceae.

Zur *Werthbestimmung von Cortex Granati* empfiehlt W. Stoeder[4]) folgendes Verfahren: Eine 20 g wasserfreiem Pulver entsprechende Menge wird mit 100 cc Chloroform und 5 cc Ammoniak übergossen und unter öfterem Umschütteln stehen gelassen. Nach Verlauf von zwölf Stunden werden 20 cc Wasser, oder soviel mehr als nöthig ist, damit das Pulver nach kräftigem Umschütteln zu-

1) Agricult. Ledger. 1900. 44.
2) Ber. d. d. pharm. Ges. 1901, S. 263.
3) Notizbl. des Königb. bot. Gart. u. Museums, Berlin 1901, S. 107.
4) Pharm. Weekbl. 1901, 21.

sammenbackt, zugesetzt, darauf wird absetzen gelassen. Von der abgeschiedenen Chloroformlösung werden 75 cc (= 15 g Pulver) abfiltrirt und so lange mit Chloroform nachgewaschen bis einige Tropfen davon, an der Luft verdampft, keinen Rückstand hinterlassen, der mit einem Tropfen Wasser aufgenommen auf Zusatz von Kaliumquecksilberjodidlösung einen Niederschlag giebt. Vom gesammten Filtrat werden zwei Drittel des Chloroform abdestillirt. Der Rest wird in einen Scheidetrichter gefüllt, und der Kolben zweimal mit 5 cc Chloroform nachgewaschen. Hierauf wird mit 10 cc $^1/_{10}$ Normal-Chlorwasserstoffsäure geschüttelt und die saure Alkaloïdlösung abfiltrirt. Die Ausschüttelung wird mit je 5 cc Wasser, womit auch das Filter nachgespült wird, wiederholt, bis die ablaufende Flüssigkeit vollkommen säure- und alkaloïdfrei ist. Diesem Filtrat werden dann 3 Tropfen Haematoxylinlösung (1 = 100 in starkem Spiritus) zugesetzt, und der Säureüberschuss mit $^1/_{10}$ Normal-Alkali zurücktitrirt. Hiervon sind 4,9 bis 5,9 cc erforderlich, bis der Umschlag eintritt. Die 4,1 bis 5,1 cc gebundene Säure entsprechen bei einem mittleren Moleculargewicht der Granatalkaloïde von 147,5 dem erforderlichen Gehalt. Derselbe soll für die europäische Rinde (Stamm und Wurzel) 0,4 bis 0,5 % (auf wasserfreie Rinde bezogen) betragen; während die indische Rinde (Wurzel) 1,8 bis 2 % Alkaloïde enthalten soll. Auch für Extractum Granati hat Stoeder ein Verfahren zur Werthbestimmung ausgearbeitet. Das Extract aus europäischer Rinde soll 1,25—1,5 % das aus indischer Wurzelrinde 4—4,5 % Alkaloïde enthalten.

Cortex-Granati. Die von Caesar u. Loretz ausgeführten Prüfungen der diesjährigen Granatrinde nach der Vorschrift des D. A.-B. IV ergaben einen ziemlich wechselnden, zwischen 0,425 und 0,813 % schwankenden Alkaloïdgehalt. Dabei erwiesen sich die Gehaltsunterschiede zwischen Stamm- bezw. Zweig- und Wurzelrinden, zu gleicher Zeit und an denselben Standorten eingesammelt, nicht von besonderer Bedeutung [1]).

Antimellin oder Djoëatin. Ueber die Darstellung des Antimellins giebt die Patentschrift Auskunft. Zur Gewinnung des Präparates werden 500 g der sehr fein zerkleinerten frischen Früchte von Syzygium Jambolanum mit 2,5 l Wasser und 0,25 l Alkohol 14 Tage einer Temperatur von 40° ausgesetzt. Sodann kocht man das Gemisch bis zur vollständigen Beseitigung des Alkohols, filtrirt und erschöpft den Rückstand wiederholt mit kochendem Wasser. Die Waschwässer werden mit dem Filtrat vereinigt, das ganze wird zur Extractdicke eingedampft, mit absolutem Alkohol behandelt und filtrirt. Aus dem Filtrate wird der Alkohol abdestillirt und die verbleibende Lösung behufs Entfernung des Gerbstoffes u. dergl. mit Bleizucker und darauf mit Bleiessig versetzt und filtrirt. Das Filtrat wird nach völliger Entbleiung mit Schwefelwasserstoff wieder bis zur Extractdicke eingedampft, der Rückstand mit Alkoholäther aufgenommen und

1) Caesar u. Loretz, Halle, Geschäftsber. 1901 Sept.

filtrirt. Das Filtrat wird nach dem Schütteln mit gereinigter Thierkohle der freiwilligen Verdunstung überlassen und der zurückbleibende bräunliche Rückstand schliesslich noch mit wasserfreiem Aether gewaschen. Die Ausbeute beträgt etwa 0,75 %. Der gewonnene Stoff krystallisirt in rhombischen Nadeln von gelblicher Farbe und ist von süsslich bitterem Geschmacke. Er schmilzt bei etwa 182° und scheint die Zusammensetzung $C_{18}H_{20}O_7$ zu haben. D. R.-P. 119864. R. Boersch, Berlin[1]).

Mittheilungen über *neue Eucalyptusspecies von Neusüdwales* brachten Deane und Maiden[2]), die sie auch durch Abbildungen erläuterten: 1. Eucalyptus affinis, ein bis 80 Fuss hoher Baum mit einem Durchmesser bis zu 2 Fuss. Wegen seiner Verwandtschaft mit Eucalyptus sideroxylon A. Cunn. und Eucalyptus hemiphloia F. v. M. wird er von Anderen als eine Bastardirung von Eucalyptus hemiphloia var. albens mit Eucalyptus sideroxylon bezeichnet. 2. Eucalyptus Cambagei D. et M., ein kleiner oder mittelgrosser Baum; er zeigt nahe Verwandtschaft mit Eucalyptus goniocalyx und steht in nahen Beziehung zu Eucalyptus Stuartiana. Ferner wird als neue Varietät Eucalyptus Stuartiana F. v. M. var. parviflora angegeben, deren Früchte grosse Aenlichkeit mit denen einer kleinfrüchtigen Form von Eucalyptus tereticornis und den Früchten von Eucalyptus Stuartiana haben; sie soll jedoch anderer Beziehungen halber der letzteren Art näher stehen.

Nymphaeaceae.

Eine Pflanze, welche viel *Blausäure* liefert, ist nach H. W. Dunstan und T. H. Henry[3]) Lotus arabica. Die Säure entstammt einem gelben, krystallinischen Glycoside von der Formel $C_{22}H_{19}NO_{10}$, Lotusin, das im Contact mit einem der Pflanze eigenthümlichen Enzym, dem Loturin, sich in Dextrose, Lotoflavin, $C_{15}H_{10}O_6$ und Blausäure spaltet. Das Lotoflavin ist ein Dihydroxychrysin, das mit Luteonin aus Reseda luteola und Fisetin aus Rhus Cotinus isomer ist. Loturin wird von Emulsin aus Mandeln nicht gespalten, ebenso wirkt das Lotusenzym nicht auf Amygdalin. Die reichste Ausbeute an Blausäure giebt die Pflanze in der Blüthezeit, die geringste kurz nach der Blüthe. Alte Pflanzen von Lotus arabicus enthalten Lotase, aber kein Lotusin.

Oleaceae.

Ueber Oelbaum-Manna berichtete Trabut[4]). In der Gegend von Bibans, einem Dorfe Mansourahs, befindet sich eine grosse Anzahl von Oelbäumen, die im Sommer in groseer Menge eine der Manna sehr ähnliche Substanz ausschwitzen. Die Eingeborenen

1) Chem.-Ztg. 1901, S. 426.
2) Proc. Linn. Soc. of N. S. W. 1900. Theil I, S. 104. Bericht von Schimmel u. Co. Octob. 1901.
3) Proc. Chem. Soc. T. 16. S. 213.
4) Bull. comm, d. Apth. Ztg. 1901, 209.

nennen dieselbe „Olivenhonig" (Assal zitoun). Nach einer Analyse von Bathandier zeigt die Masse folgende Zusammensetzung: Mannit 52 %, Reducirender Zucker (als Glucose berechnet) 7,8 %, durch Alkohol fällbare Substanzen 9,3 %, Reste von Insekten und sonstige Verunreinigungen 12,2 %, Wasser 13,5 %, Verlust 5,2 %. Die Bäume, welche diese Substanz absondern, zeigen durchgängig Krankheitserscheinungen. Die Abscheidung geht hauptsächlich am Stamme und an den stärkeren Aesten vor sich und wird wahrscheinlich durch eine Bacterienart hervorgerufen, die im Kambium vegetirt und so den Baum krank macht.

Palmae.

Ueber Sagobereitung in Singapore; von R. Schlechter[1]). In Singapore werden besonders zwei Sagopalmen cultivirt, Sagus Rumphii und Sagus laevis. Bis zu ihrer Reife gebraucht die Palme etwa 10 Jahre; von da ab kann sie jährlich abgeerntet werden, da immer wieder neue Seitensprossen heranreifen. Hat die Anpflanzung ihre Reife erreicht, so wird die Aberntung an Eingeborene verpachtet. Der Pächter lässt in der Pflanzung einen kleinen Schuppen, unter dem das Raspeln der Stämme vorgenommen wird, und eine Rohsago-Wäscherei primitivster Art herstellen. Dann werden die einzelnen Stämme gefällt, ihrer Krone entblöst und in 4 bis 6 Fuss lange Stücke zerschnitten, die nun auf Sago-Blattrippen, die in Folge ihrer Glätte dazu geeignet sind, nach dem Raspelschuppen gerollt werden, unter dem ein Bock, ähnlich einem primitiven Sägebocke in den Wäldern Europas, aufgestellt ist. Nachdem die Sagostammstücke geschält sind, werden sie auf diesen Bock gelegt und nun geraspelt, bis sie vollständig in grobe Flocken verarbeitet sind. Das hierbei in Anwendung kommende Instrument besteht aus einem etwa 1,5 m langen und 1 Fuss breiten Brette mit 2 Handgriffen, durch welches kurze Nägel getrieben sind, deren hervorragende Spitzen, ähnlich wie eine Stahlraspel, sehr bald den fast korkigen Sagostamm vollständig in grobe Flocken zerreiben können. Die so gewonnenen Flocken werden zunächst auf einer Matte von Sagoblättern durch Spülen und Treten gesiebt, das durchfliessende Wasser, welches die Stärke ausspült und in eine lange Rinne abführt, wird in ein längliches Becken geleitet, in dem dann die sämmtlichen Stärketheile, die sich nicht schon früher am Grunde der Rinde abgesetzt haben, zu Boden sinken, so dass das überfliessende Wasser ziemlich stärkefrei ist. Nachdem eine genügende Menge Rohsagospäne in dieser Weise ausgewaschen ist, und das Wasser in Rinne und Becken sich allmählich geklärt hat, wird nach Abfluss des Wassers der nun fertige Rohsago aus Becken und Rinne entfernt und aufgestapelt, bis genügend vorhanden ist, um in den Sagofabriken weiter verarbeitet zu werden. Die in dem Mattensieb zurück-

1) Tropenpfl. 1901, S. 211; d. Apoth. Ztg. 1901, 358.

bleibenden Ueberreste, die aus den Fasern des Sagostammes und einer nicht unbedeutenden Menge daran haftenden Sagos bestehen, werden entweder sofort entfernt oder mit frischen Spänen noch einmal gewaschen und dann als Schweinefutter verkauft. Die Sagofabriken kaufen den Rohsago von den Eingeborenen an und reinigen ihn. Der Rohsago wird zu diesem Zwecke unter Wasser zum grössten Theile gelöst (aufgeschlemmt?) und durch dünne Leinwandtücher mit lockeren Maschen getrieben. Zurück bleiben die Holztheile, welche als „Sagorefuse" beiseite geschafft werden. Der durch die Tücher getriebene Sago setzt sich am Grunde des Kübels ab, das Wasser wird entfernt und das Sagomehl in anderen Kübeln wieder mit Wasser aufgerührt. Dasselbe kommt nun in lange, nach ihrem Ende zu etwas abfallende Rinnen mit fliessendem Wasser, welche am unteren Ende durch dichte Tücher, durch welche zwar das Wasser, aber nicht das Sagomehl hindurch laufen kann, verschlossen sind. Je nach der Höhe des sich am Grunde der Rinde absetzenden Sagomehles werden die Enden der Rinne durch dicht aufeinander liegende Stäbe verschlossen. Nachdem so das Ende der Rinne vollständig geschlossen ist, wird das Wasser aus der Rinne abgelassen und das Sagomehl in Blöcken entfernt. Ist hierdurch das Mehl noch nicht rein genug, so wird die Procedur wiederholt. Schliesslich werden die Blöcke, nachdem sie halb getrocknet sind, zerstossen und das Mehl durch ruckweises Hin- und Herschütteln in einem Tuche, das an 2 von der Decke des Schuppens herabhängenden Seilen befestigt ist, in kleine Kugeln „Perlen" geformt. Die diese Arbeit verrichtenden Leute müssen besonders geschickt sein, da von der Art des Schüttelns die Grösse der Sagokügelchen abhängt. Durch Siebe mit verschiedenen Maschen werden diese gesondert und nun auf heissen Schaalen unter beständigem Rühren gedämpft. Nachdem die Kügelchen vollständig durchgedämpft sind, werden sie durch wiederholtes Sieben in die gewünschten verschiedenen Grössen sortirt oder alle nur zu einer Qualität verarbeitet. Der noch feuchte Perlsago wird auf grossen Oefen ausgebreitet und vollständig bei mässiger Hitze getrocknet.

Papaveraceae.

Opium. Der vom D. A.-B. IV bei der Werthbestimmung des Opiums vorgeschriebene Zusatz von salicylsauren Natrium ist nach Untersuchungen von Gehe u. Co.[1]) ein bedenklicher Missgriff, da durch denselben Fehler bis zu 1,50 % entstehen können. Die Einstellung von Opium mit zu hohem Morphingehalt durch minderwerthige Sorten halten Gehe u. Co. für unausführbar, da die letzteren in der Regel nicht rein, sondern mit Rumexfrüchten, Stärke, Pflanzenpulvern etc. gemischt sind und desshalb nach dem Wortlaute des Arzneibuches überhaupt auszuschliessen sind. Die

1) Gehe u. Co., Geschäftsbericht 1901, April.

Zulassung von Milchzucker zur Einstellung wäre jedenfalls mehr angebracht gewesen.

Zur Werthbestimmung von Opium machte W. Stoeder[1]) folgende Angaben: Um zunächst das Opium zu pulvern, wird dasselbe in Scheiben geschnitten und bei höchstens 50° (D. A.-B. IV 60°) getrocknet, dann genügend zerkleinert und über Kalk aufbewahrt. Dieses wasserfreie Pulver darf mit Wasser ausgezogen nicht weniger als die Hälfte seines Gewichts an trockenem Extract abgeben, und muss 10 % wasserfreies Morphin enthalten. Die Morphinbestimmung geschieht wie folgt: Zu einem halben Gramm Calciumhydroxyd werden 10 cc Wasser und eine 3 g wasserfreiem Opium entsprechende Menge Pulver zugesetzt; darauf wird das Gemisch in einen Kolben gebracht und soviel Wasser zugesetzt, dass das Gesammtgewicht des Inhaltes 32 g beträgt. Dieses Gemisch wird unter öfterem Umschütteln zwei Stunden macerirt und dann 20 g (= 2 g Pulver) davon abfiltrirt. Dem Filtrat werden 10 cc Aether und 5 Tropfen Benzol zugesetzt und umgeschüttelt. Hierin löst man 0,2 g Ammoniumchlorid auf. Nun wird während einer Stunde öfters kräftig umgeschüttelt, dann wird die Aetherschicht abgezogen und nochmals mit 10 cc Aether geschüttelt. Auch dieser Aether wird entfernt, das ausgeschiedene Morphin auf einem Filter gesammelt und solange mit Wasser nachgewaschen, bis ein Tropfen von der ablaufenden Flüssigkeit verdünnte wässerige Phenolphthaleïnlösung nicht färbt. Das Morphin wird dann in 20 cc $^1/_{10}$ Normal-Schwefelsäure gelöst und das Filter mit Wasser solange nachgewaschen, bis das zuletzt Abfliessende vollständig alkaloïd- und säurefrei ist. Das Filtrat wird dann unter Zusatz von 3 Tropfen Haematoxylinlösung mit $^1/_{10}$ Normal-Alkali titrirt; nach Zusatz von 13 cc muss der Umschlag eintreten. Die 7 cc gebundene Säure entsprechen, bei einem Moleculargewicht von 285 für wasserfreies Morphin, dem erforderlichen Gehalt. Zur Bestimmung des Morphingehalts im Extract werden 1,5 g desselben mit 0,5 g Calciumhydroxyd zu feinem Pulver zerrieben und dieses mit Wasser auf ein Gesammtgewicht von 30,5 g gebracht; das Gemisch wird dann unter öfterem Umschütteln zwei Stunden stehen gelassen und davon 20 g (= 1 g Extract) abfiltrirt. Im Uebrigen wird wie oben verfahren. Beim Zurücktitriren der Säure muss sich dann herausstellen, dass 6,3 cc durch Alkaloïde gebunden sind. Der Morphingehalt des wasserfreien Extractes soll 18 % betragen. Der Morphingehalt von Tinctura Opii soll nach Stoeder 1 % betragen; er bestimmt ihn auf folgende Weise: 15 g Tinctur werden auf dem Wasserbad bis auf 5 g eingedampft. Diese werden mit 0,25 g Calciumhydroxyd und soviel Wasser vermischt, dass das Gesammtgewicht 15,25 g beträgt. Dieses Gemisch wird unter öfterem Umschütteln zwei Stunden stehen gelassen und dann 10 g (= 10 g Tinctur) abfiltrirt. Zum Filtrat kommen 5 cc Aether und 3 Tropfen Benzol, und

1) Pharm. Weekbl. 1901, 21. Pharm. Centralh. 1901, 518.

nachdem man umgeschüttelt hat, löst man noch 0,1 g Ammoniumchlorid darin auf. In der nächsten Stunde wird noch mehrmals umgeschüttelt, dann der Aether abgegossen und das ausgeschiedene Morphin auf einem Filter gesammelt. Dieses wird mit Wasser nachgewaschen, bis eine mit Wasser verdünnte Phenolphthaleïnlösung nicht mehr gefärbt wird. Das Morphin wird dann in 20 cc $^1/_{10}$ Normal-Schwefelsäure gelöst und das Filter solange mit Wasser nachgewaschen, bis die zuletzt abfliessenden Tropfen vollständig alkaloïd- und säurefrei sind. Diese Lösung wird dann nach Zusatz von 3 Tropfen Haematoxylinlösung mit $^1/_{10}$ Normal-Alkali titrirt, wovon 16,5 cc nöthig sind, bis der Umschlag bemerkbar wird. Die 3,5 cc gebundene Säure entsprechen, bei dem Moleculargewicht von 285 für wasserfreies Morphin, dem erforderlichen Gehalt. Verschiedene Versuche, das mit Natriumcarbonat ausgeschiedene rohe Morphin direct zu titriren, haben keine guten Resultate geliefert.

Zur quantitativen Bestimmung des Morphins im Opium hat C. Reichard[1]) ein Verfahren empfohlen, welches auf der Reduction des Morphins durch Silbernitrat bezw. ammoniakalische Chlorsilberlösung beruhte. Der Verfasser hat die Methode nunmehr weiter geprüft und ist zu dem Schluss gelangt, dass sie zur Werthbestimmung des Opiums recht gut herangezogen werden kann. Von sämmlichen Alkaloïden des Opiums besitzt allein das Morphin die Fähigkeit, leicht zersetzliche Körper zu reduciren. Die übrigen Alkaloïde, Narcotin, Codeïn, Papaverin, Thebaïn usw., kommen in Folge ihres passiven Verhaltens Silberlösungen gegenüber nicht in Betracht, noch viel weniger eine Anzahl weiterer Basen, welche sich nur bei Verarbeitung grosser Mengen von Opium abscheiden lassen. Auch die übrigen Inhaltstoffe des Opiums wirken, wie Reichard nachgewiesen hat, nicht reducirend auf ammoniakalische Chlorsilberlösung. Sollte man indessen aus irgend einem Grunde bei der Analyse eines Handelsopiums vermuthen, dass (Silbersalze) reducirende Bestandtheile in letzterem enthalten sind, so ist es ja ziemlich einfach, sich vor Ausführung der Analyse zu überzeugen, indem man vorher die Alkaloïde (Morphin!) durch Ammoniak ausscheidet und das Filtrat in entsprechender Weise prüft; zugleich nimmt diese Vorprüfung, in dieser Weise ausgeführt, keine besonders lange Zeit in Anspruch. Ueber die Ausführung der Prüfung ist folgendes zu sagen: Liegt das Opium nicht in fester Form vor, sondern etwa in alkoholischer Lösung, so setzt man letzterer das dreifache Volumen Wasser zu und verdampft auf dem Wasserbade, bis die Flüssigkeit nur mehr $^1/_3$ des Gesammtvolumens beträgt. Im Uebrigen behandelt man die so erhaltene Lösung, wie weiter unten beschrieben. Zur Ausführung der eigentlichen Analyse verfährt man wie folgt: Eine gewogene Menge trocknen Opiumpulvers wird mit der 10—20 fachen Menge siedenden Wassers übergossen und die Lösung unter häufigem

1) dies Ber. 1900, 351.

Schütteln oder Rühren sich selbst überlassen, und zwar etwa 1 Stunde lang. Nach dieser Zeit ist erfahrungsmässig sämmtliches Morphin in Lösung gegangen. Man filtrirt von dem unlöslichen Rückstande ab, wäscht letzteren mehrmals mit kleinen Mengen siedenden Wassers aus und vereinigt die verschiedenen Filtrate. Nun fügt man Chlorsilberammoniaklösung in geringem Ueberschusse hinzu und erwärmt mässig. Die Zuführung von Wärme ist zwar nicht absolut nothwendig, beschleunigt aber die Reduction der Chlorsilberammoniaklösung bezw. die Oxydation des Morphins; auf alle Fälle lässt man die silberhaltige Flüssigkeit mehrere Stunden ruhig stehen. Bereits kurze Zeit nach dem Zusatze des Chlorsilberammoniaks zu dem Opiumfiltrate bemerkt man in letzterem eine Trübung, und nach geraumer Zeit setzt sich am Grunde des Gefässes ein schwärzliches Pulver ab, welches aus reducirtem Silber besteht. Man filtrirt, wenn keine weitere Zunahme des Niederschlages mehr erfolgt, d. h. wenn die Flüssigkeit sich wieder geklärt hat, den schwarzen Niederschlag ab und wäscht denselben auf dem Filter mit heissem Wasser aus, und zwar so lange, bis das Filtrat klar abläuft, d. h. die grünlich-braune Opiumlösung einer wasserhellen Flüssigkeit Platz gemacht hat und durch Schwefelammonium in demselben keine Schwärzung mehr hervorgerufen wird. Nach dem Trocknen bei etwa 130° äschert man das Filter durch Verbrennen in freier Luft ein und glüht den Rückstand im gewogenen Porzellantiegel, um die etwa unverbrannte Kohle des Filters zu verbrennen, bis zum constanten Gewichte. Da das anzuwendende Chlorsilberammoniak einen Ueberschuss von wässriger Ammoniaklösung enthält, so ist die erste Folge dieses Zusatzes die, dass sämmtliche anwesenden Alkaloïde mit Einschluss des Morphin niedergeschlagen werden. Man bemerkt daher, dass die anfangs entstehende Fällung mehr den bräunlichen oder lederfarbenen Ton des Opiums hat und dass dieser Niederschlag erst im Verlaufe einiger Zeit eine schwärzliche Nüance (durch Reduction des Silbers) annimmt. Man wird nach beendigter Reduction also ein Gemenge von gefällten Alkaloïden und reducirtem Silber beim Abfiltriren der Flüssigkeit auf dem Filter haben. Für die Analyse bezw. die Wägung des Silbers selbst bleibt dieser Umstand ganz gleichgültig, indem die gefällten Alkaloïde beim Glühen völlig zerstört werden und lediglich das Silber zurückbleibt. Zur Beschleunigung der Analyse kann das Filter sammt seinem Inhalt bei einer Temperatur von 130—150° getrocknet werden. Bei der Berechnung ist zu beobachten, dass 2 Atome Silber einem Molekül krystallisirten Morphins entsprechen [1]).

Ueber *Chelidonium majus* brachte Graham Bott [2]) einen ausführlichen, mit Abbildungen versehenen Aufsatz, der insofern besonderes Interesse beanspruchen kann, als hierin dem Schöllkraute eine hervorragende Wirksamkeit bei Krebserkrankungen,

1) Chem.-Ztg. 1901, No. 77; d. Pharm. Ztg. 1901, 807.
2) Pharm. Journ., 1900. 317; d. Pharm. Ztg. 1901, 740.

äusserlich und innerlich, zugeschrieben wird. Ein russischer Arzt, Denisenko, soll mit dem im Kraute enthaltenen gelben Milchsafte sieben Krebsfälle und zwar drei mit Magenkrebs und vier äusserliche Krebsgeschwüre mit vollem Heilerfolg behandelt haben, wesshalb Bott durch seine Angaben über diese Pflanze die Aufmerksamkeit auf sie lenken möchte. Früher in vielen ausländischen und auch der deutschen Pharmakopöe aufgeführt, ist das Schöllkraut (engl. the greater celandine) noch in der amerikanischen Pharmakopöe enthalten und zwar als getrocknetes Kraut mit diuretischer und purgirender Wirkung, sowie als Fluidextract, welches innerlich in Lösung oder auch als subcutane Injection verordnet werden kann. Auch der frische ausgepresste Milchsaft, der in Mischung mit Chloroform ($^1/_2$ %) haltbar sein soll, wird innerlich in Dosen von 1—5 cc, äusserlich als kaustisches Adstringens therapeutisch verwendet. Der botanischen Beschreibung des Krautes und seiner Theile ist ein grösserer Raum gewidmet, doch bietet sie nichts wesentlich Neues. Nach Bott sind die wirksamen chemischen Körper hauptsächlich in dem gelben Milchsafte enthalten. Alkaloïde sind das Chelerythrin, $C_{21}H_{17}NO_4$, ein gelber Körper, Schmelzpunkt 203° C.; das Sanguinarin, $C_{29}H_{15}NO_4$, ein rother Körper, Schmelzpunkt 211° C.; Chelidonin, $C_{20}H_{19}NO_5$, Schmelzpunkt 130° C.; α-Homochelidonin Schmelzpunkt 182° C., und β-Homochelidonin, $C_{21}H_{21}NO_5$, Schmelzpunkt 159° C.; Protopin, $C_{20}H_{17}NO_5$, Schmelzp. 207°; sämmtliche letzteren weisse Körper, sowie das Chelidoxanthin, gelbe Nadeln von stark bitterem Geschmacke. Weitere Bestandtheile sind noch Chelidon- und Chelidoninsäure. Stärke und Gerbsäure wurden nicht gefunden. Bezüglich der Reactionen dieser Körper wird angeführt, dass Sanguinarin und Chelerythrin in Alkohol, Aether und Benzol löslich sind; Chelidonin färbt sich bei Behandlung mit $H_2SO_4 + HNO_3$ grün, Protopin mit H_2SO_4 allein purpurroth. (Aehnliche, doch nicht ganz damit übereinstimmende Angaben macht auch Koehler, Medicinalpflanzen).

Einen Beitrag zur Chemie von Stylophorum diphyllum (Papaveraceae) lieferten Schlotterbeck und Watkins[1]), indem sie eine ausgedehnte Untersuchung dieser dem Schöllkraut sehr ähnlichen Pflanze anstellten und folgende Alkaloïde fanden: Chelidonin, Protopin, Sanguinarin, Stylopin und Diphyllin. Die ersten drei sind bekannte Alkaloïde der Papaveraceen, während in den beiden letzten bisher unbekannte Alkaloïde dargestellt wurden. Stylopin hat die Formel $C_{19}H_{19}NO_5$, eine Analyse von Diphyllin konnte in Folge zu geringer Menge der nöthigen Substanz noch nicht vorgenommen werden. Weitere Bestandtheile sind Chelidoninsäure, in Form von Kalisalz in grosser Menge in der Pflanze enthalten, dann ein krystallinischer Körper der mit Chelidoxanthin identisch sein dürfte, sowie eine noch unbekannte, im Geruch an Cumarin erinnernde Substanz.

Die Frage, ob Argemone mexicana (Papaveraceae) Morphin

1) Pharm. Rev., Oct. 1901; d. Pharm. Ztg. 1901, 1014.

enthält, beschäftigte Schlotterbeck[1]) ebenfalls, es stellte sich bei diesbezüglichen Untersuchungen heraus, dass, im Gegensatze zu den Untersuchungsergebnissen anderer Autoren (Charbonnier, Ortega), die Morphin gefunden zu haben behaupteten, Morphin nicht vorhanden sei. Peckold fand 1898 ein weisses Alkaloïd, das er Argemonin nannte, weitere Untersuchungen aber wegen zu geringer Ausbeute damit nicht anstellen konnte. Es ergab sich ferner das Vorhandensein des bisher in allen Papaveraceen gefundenen Protopin (Schlotterbeck hält das von Peckold gefundene Argemonin ebenfalls hierfür), sowie Berberin, das bisher aus Papaveraceenarten noch nicht isolirt worden war.

Papayaceae.

Eine ausführliche Studie über *Carica Papaya* veröffentlichte F. B. Kilmer[2]).

Papilionaceae.

Ueber die Süssholzkultur in Oestereich-Ungarn berichtete A. Gawalowski[3]).

Eine chemische Untersuchung von Astragalus caryocarpus wurde von G. B. Frankforter[4]) ausgeführt. Derselbe macht darüber folgende vorläufigen Mittheilungen: Die reife Frucht von Astragalus caryocarpus, einer in den westlichen und nordwestlichen Staaten von Nordamerika wild wachsenden Mimose, enthält einen Zucker mit dem specifischen Drehungsvermögen $\alpha D = + 38{,}5$ und dem Schmelzpunkt 95—98° C. Der Zucker liefert mit Phenylhydrazin ein Hydrazon vom Schmelzpunkt 186—188° C. Die Analyse desselben führte zu der Formel des Hydrazons einer Hexose. In den Früchten sowohl wie in den übrigen Pflanzentheilen, in der Wurzel, in Stamm und Blättern, wurde ein krystallinischer Körper aufgefunden, der die üblichen Alkaloïdreactionen gab und ein gut krystallisirendes Platin-Doppelsalz lieferte. Die geringe Menge, welche dem Verfasser zur Verfügung stand, reichte zu weiteren Untersuchungen nicht aus.

Ueber eine gefährliche *Verwechslung von Flores Genistae mit den Blüthen von Spartium junceum* berichtete E. Perrot[5]) und gab zur Untersuchung beider folgende Merkmale an: Flores Genistae (von Sarothamnus scoparius. L.): Der Kelch ist kurz glockenförmig und zweilippig, die Oberlippe besitzt zwei undeutliche Zähne, die Unterlippe ist dreizähnig. Die Fahne ist am Rande ausgeschweift, der Kiel stark gekrümmt, der Griffel am Grunde verhüllt, vollständig kreisförmig gebogen. Die Hülse ist sehr lang und zusammengedrückt, am Rande mit langen Haaren besetzt. —

1) Pharm. Rev., Oct. 1901; d. Pharm. Ztg. 1901, 1014.
2) Amer. Journ. Pharm. 1901, 73, S. 272, 336, 383.
3) Pharm. Post. 1901. 461. 4) Amer. Journ. Pharm. 1900, S. 320.
5) Bull. d. sc. pharmacol. 1901 II 146.

Spartium junceum: Der Kelch ist bis zum Grunde gespalten, einlippig. Die Fahne ist stark kreisförmig zurückgebogen, der Kiel schnabelförmig zugespitzt, der Griffel am Ende gebogen aber nicht geringelt.

Ludwig Levy[1]) hat unter der Leitung von Solereder *Untersuchungen über Blattachsenstructur der Genisteen-Gattung Aspalathus und einiger verwandter Genera* angestellt. Von den anatomischen Einzelheiten abgesehen, ist von besonderem Interesse das Vorkommen kleiner blauer Körnchen von indigoähnlichem Aussehen im Mesophyll der untersuchten Melolobium-Arten, welche vom Verfasser nachgewiesen wurden und die ganz und gar an die im Mesophyll gewisser Crotolaria-Arten vorhandenen erinnern. Von Molisch wurde nachgewiesen, dass diese Körner aus Indigo bestehen. In der Epidermis einiger Aspalathus-Arten wurde eine glykosidartige Substanz aufgefunden, welches saponinartige Eigenschaften besitzt. Das Glykosid, welches in der lebenden Pflanze zweifellos im Zellsaft gelöst ist, bildet im trockenen Blatte formlose Massen innerhalb der Zellen. Bei der Maceration der trockenen Blätter mit Wasser entsteht beim Schütteln ein starker, bleibender Schaum.

Balland[2]) hat die *Voandzusamen* welche von *Glyzine subterranea* oder *Voandzia subterranea,* einer im tropischen Afrika als Nährpflanze cultivirten Leguminose abstammen, untersucht. Dieselben scheinen ihrer Zusammensetzung nach ein ausgezeichnetes Nährmittel vorzustellen. Sie enthalten in 1 kg 98 g Wasser, 186 g Stickstoffsubstanzen, 60 g Fett, 583 g Stärke, 40 g Cellulose, 33 g Asche. Die Samen haben eine mehr oder weniger eiförmige Gestalt, sind roth und schwarz gesprengelt, der Nabelfleck ist weiss.

Untersuchung von Bengoek, Samen von Mucuna capitata Dcr. von W. P. H. van Driessen-Mareeuw[3]). Zu den indischen Fischgiften gehören nach Dr. Greshoff verschiedene Mucuna-Arten aus der Familie der Leguminosen, unter diesen auch Bengoek, Cacara Nigra, von den Malaien Cacara Jull oder Djali genannt. Die Pflanze findet sich als hübsche Zierpflanze häufig auf Java, Sumatra und anderen malaischen Inseln, meist an Latten um die Häuser geleitet, da sie Schatten giebt und mehrere Jahre ausdauert. Es ist eine Pflanze wie Phaseolus, die Früchte hängen büschelweise bei einander, sie haben die Form von Tamarindenhülsen, sind ein wenig gekrümmt, fingerdick, am Aussenrücken etwas schmäler, und zeigen am Bauche drei vorstehende Rippen. Grün sind sie mit zartem Flaum bekleidet. Jede Hülse enthält vier bis sechs Bohnen, grösser und dicker als die türkischen, erst roth, dann braun, zuletzt schwarz. Die Blätter enthalten die Spur eines nicht giftigen Alkaloïds. Die Samen sind nach Greshoff

1) Beitr. z. Botan. Centralbl. 1901 X, S. 318.
2) Compt. rend. 1901, S. 1061.
3) Nederl. Tijdschr. voor Pharm., Chemie en Toxicol, April 1901; d. Apoth. Ztg. 1901, 334.

Schwindel bewirkend. Die Ursache davon scheint ein wasserlösliches Princip und die Schaale zu sein, denn nach wiederholtem Abkochen und Weggiessen des Wassers sowie Entfernung der Schaale werden die Bohnen als Gemüse gegessen. Die Javaner rösten sie auch wie Kaffeebohnen, werfen die Schaale weg und essen sie aus der Hand: sie schmecken wie Kaffeebohnen. Am Strande wächst eine wilde Art mit länglichen schwarzen Bohnen. Das Resultat der chemischen Untersuchung der Samen war ein gut in Prismen krystallisirendes, in kaltem Wasser schwer, in warmem leichtlösliches Alkaloïd, dessen essigsaures Salz keine Vergiftungserscheinungen hervorrief; dieselben sind den Samen vielleicht nur im frischen Zustande eigen.

Vorläufige Untersuchung von Radix Lawno; von W. P. H. van den Driessen Mareeuw[1]). Die auf Siau und Gross-Sangir (zwei Inseln der sogen. Sangir-Inselkette, welche zur niederländischen Regentschaft Menado auf Celebes gehören) Lawno genannte Wurzel, stammt nach Greshoff von *Milletia sencea* W. A. A. und dient dazu, Fische zu fangen und zu töten, auf Siau wird sie auch zum Töten der kleinen Vögel in den Reisfeldern gebraucht. In beiden Fällen wird der ausgepresste Wurzelsaft angewandt. Die Vergiftungserscheinungen beim Menschen sind: Allgemeines Gefühl von Schwäche, Unbehaglichkeit, Kopfschmerzen, Erbrechen, starke und schmerzhafte Stuhlgänge, ferner Erscheinungen wie bei Dysenterie und Cholera, Kollaps und Tod. Die Wurzel ist aussen braun, gerieft und mit vielen Fasern versehen, inwendig hellbraun. Sie ist sehr hart und bricht langfaserig. Der Querschnitt zeigt zunächst dunkelbraune Korkzellen, dann eine Lage Parenchymzellen und eine dichte Lage von Steinzellen. Daran schliesst sich ein parenchymatisches Gewebe, durchbrochen von zweizellreihigen Markstrahlen, Bastfasern, getüpfelten und Harzzellen. Die Parenchymzellen sind reich an Stärkemehlkörnern. Zur chemischen Untersuchung wurde die fein gepulverte Wurzel bei gewöhnlicher Temperatur mit Petroleumäther ausgezogen, nach dem Verjagen des Lösungsmittels blieb eine gelbe harzartige Masse zurück, welche durch Umkrystallisiren aus warmem Alkohol rein weisse sechseckige, stark polarisirende Plättchen lieferte. Sie schmolzen bei 157° und gaben mit den gebräuchlichen Reagenzien keine Alkaloïdreaction, Erdmanns Reagenz dagegen ($H_2SO_4 + NHO_3$) färbte sie nacheinander orange, braun und gelb, concentrirte Schwefelsäure gelb, ebenso starke Salpetersäure. Die Versuche an Flussfischen mit Lösungen der erhaltenen Substanz 1:30000 bis 1:300000 ergaben deren starke Giftigkeit, indem sie nach 10 Minuten bezw. 24 Stunden den Tod herbeiführten. Auch der beim Verdampfen der alkoholischen Mutterlauge erhaltene Rest erwies sich als giftig, ob die Wirkung dem Harze oder Spuren

---

1) Nederl. Tijdschr. voor Pharm., Chemie en Toxicol., Febr. 1901; .d. Apoth. Ztg. 1901, 182.

der krystallinischen Substanz zuzuschreiben sei, konnte wegen Mangels an Material nicht ermittelt werden.

Die Bestandtheile der Wurzelrinde von Piscidia Erythrina L., einem auf Jamaica vorkommenden, zur Familie der Leguminosae gehörigen Baume, haben Paul C. Freer und A. M. Clover [1]) untersucht. Es gelang ihnen, neben einer Reihe anderer Körper, die noch näher studirt werden sollen, eine Säure von der Zusammensetzung $C_{11}H_{12}O_7$ zu isoliren, die als „Piscidinsäure" bezeichnet wird. Dieselbe ist zweibasisch und steht ihrem Verhalten nach der Zuckersäure oder Schleimsäure nahe.

Ueber die Chemie der Rinde von Robinia Pseudacacia; von Frederick B. Power [2]). Der Verf. ist bei der Untersuchung der Rinde von Robinia Pseudacacia zu folgenden Ergebnissen gelangt: 1. Das in der Rinde enthaltene Proteïd Robin ist in Wasser löslich und wird aus seiner Lösung durch Säuren ausgefällt. Beim Erhitzen der wässerigen Lösung wird es coagulirt. Die Coagulierung tritt nicht bei einer bestimmten Temperatur ein, die grössere Menge wird aber zwischen 70 und 80° C. abgeschieden Bei der Temperatur des Wasserbades wird die toxische Wirkung des Robins vollständig aufgehoben. Es liefert alle Reactionen der Eiweisskörper. Die Asche des Robins enthält beträchtliche Mengen Eisen. Es ist nach all seinen Eigenschaften als ein Nucleoproteïd anzusprechen. Das durch Ausfällen aus dem wässerigen Aufguss mit starkem Alkohol gewonnene Robin besitzt ausserdem die Eigenschaften eines Enzyms. Es vermag Amygdalin und myronsaures Kalium unter Bildung von Bittermandelöl bezw. Senföl zu spalten und erinnert in seinem Verhalten an Myrosin. Wie das Labferment coagulirt es Milchcaseïn und besitzt die Fähigkeit, wie Ricin, Abrin und Crotin die Blutkörperchen gewisser Thiere zu agglutiniren. 2. Die Akazienrinde enthält einen oder mehrere alkaloïdartige Körper, die indessen sehr leicht zersetzt werden; schwache Aetzalkalilaugen, sowie Silberoxyd entwickeln daraus Ammoniak und geringe Mengen eines Amins. Obgleich diese Körper in reinem Zustande nicht gewonnen werden konnten, ist doch als wahrscheinlich anzunehmen, dass sie Spaltungsproducte des Robins darstellen. Die Gegenwart von Cholin konnte nicht mit Sicherheit nachgewiesen werden. — 3. Durch Behandeln des Extractes der Rinde mit Salzsäure konnte eine krystallisirte Substanz isolirt werden, welche nach ihrer Zusammensetzung sowie im Schmelzpunkte mit der Syringinsäure, $C_9H_{10}O_5$, übereinstimmte, ausserdem ein rother amorpher Körper, dem Syringenin entsprechend. Gleichzeitig wurde ein rechtsdrehender Zucker gefunden, dessen Osazon mit demjenigen der d-Glycose identisch erschien. Hieraus lässt sich schliessen, dass in der Rinde ursprünglich das Glycosid Syringin, $C_{17}H_{24}O_9$, enthalten ist. Indessen kann man auch annehmen, dass die Syringinsäure durch Spaltung einer

---

1) Americ. Chem. Journ. 1901, S. 390.
2) Pharm. Journ. 1901, August, S. 261, 275; Apoth. Ztg. 1901, 614.

Zwischensubstanz, welche durch Oxydation des Syringins entsteht, nämlich der Glycosyringinsäure, $C_{18}H_{20}O_{10}$, gebildet worden ist, und dass diese Säure ursprünglich in der Rinde enthalten ist. — 4. Ausser den genannten Körpern sind in der Akazienrinde geringe Mengen Gerbstoff, ein amorpher Farbstoff, ein Zucker — wahrscheinlich d-Glykose — sowie beträchtliche Mengen von Fettstoffen und Harz enthalten. Das Harz besitzt keine ausgesprochene physiologische Wirkung.

Pierre Elie Félix Perrédès[1]) lieferte an der Hand einer Reihe von Abbildungen eine Beschreibung des anatomischen Baues der *Rinde von Robinia Pseudacacia.*

Die Rinde einer in Mexiko einheimischen Leguminose, *Pambotano* genannt, findet als Ersatz von Chinarinde gegen Sumpffieber, Typhus, Grippe, Tuberkulose u. s. w. Anwendung. Das Dekokt, 70 bis 90 g auf 1 l und auf 500 g eingedampft, wird, auf mehrere Gaben vertheilt, im Laufe des Tages genommen. Vom wässerigen Extract werden täglich 12 g, von dem mit verdünntem Alkohol bereiteten 6 bis 8 g täglich dargereicht[2]).

Ueber das physiologische Verhalten von Cytisin im Goldregen. Wijsmann[3]) hat durch v. Gulik das physiologische Verhalten des Cytisins im Goldregen bestimmt und zwar auf mikroskopischem Wege mittelst Jod-Jodkalium. Dasselbe lieferte theils krystallinische, theils amorphe Niederschläge. Auffallend ist, dass das Alkaloïd nicht aus allen Geweben durch weinsauren Alkohol sich ausziehen lässt, sodass dasselbe in der Pflanze in verschiedener Weise gebunden zu sein scheint. Das Resultat der Untersuchung lässt sich dahin zusammenfassen, dass das Cytisin sich überall da findet, wo junge Gewebe entstehen, also eiweisshaltige Pflanzengewebe gebildet werden. Dieses zeigt sich besonders in der Blüthe. Während der junge Kelch im geschlossenen Zustande cytisinhaltig ist, ebenso die geschlossene Blumenkrone, sind beide geöffnet cytisinfrei. Dasselbe ist der Fall beim Fruchtknoten, wenn er im Wachsthum begriffen ist und kurz vor der Befruchtung, doch tritt nach der Befruchtung wieder Cytisin auf. Der Inhalt der Pollenmutterzellen ist cytisinhaltig, die daraus entstehenden Pollenzellen sind cytisinfrei. Die Samentheile sind stark cytisinhaltig, beim Keimen nimmt der Gehalt ab. Das Cytisin ist also betreffs der Localisation zum allerwenigsten als werthloses Secret zu betrachten, viel eher als eine an der Bildung neuer Gewebe sich betheiligende Substanz oder als ein Vorstadium der Eiweisskörper.

Balsamum peruvianum. Zur Bestimmung des Cinnameïns in Perubalsam lässt das Arzneibuch eine wässerige, alkalische Mischung des Balsams dreimal mit Aether ausschütteln und diese ätherischen Ausschüttelungen auf dem Wasserbade vom Aether befreien.

---

1) Pharm. Journ. 1901, S. 158. 2) Bull. génér. d. Thérap. 1901, S. 160.
3) Pharm. Weekbl. No. 15, 1901, 13. April; d. Apoth. Ztg. 1901, 317.

Diese etwas umständliche Arbeit kann man sich nach E. Merck[1]) ersparen, wenn man 5 g Perubalsam in einer 200 cc fassenden Schüttelflasche nach Zugabe von 10 cc Wasser und 10 cc Natronlauge mit 100 cc Aether einige Minuten gut durchschüttelt, 50 cc der ätherischen Lösung auf dem Wasserbade abdestillirt und zur Gewichtsconstanz bringt. Der Rückstand muss mindestens 1,4 g betragen.

G. Frerichs[2]) schlug für denselben Zweck vor, 3 g Perubalsam mit 5 cc Wasser, 5 cc Natronlauge und 60 g Aether zu schütteln und dann von dem Aether 51,5 g zu verdunsten, da die Menge der ätherischen Flüssigkeit um rund 1,5 g auf 50 g zunehmen muss.

Balsamum tolutanum. Nach E. Merck ist das Verlangen des D. A.-B. IV, dass Tolubalsam in Schwefelkohlenstoff unlöslich sein soll, nicht ganz zutreffend. In Kalilauge ist auch die beste Handelswaare meistens nicht klar löslich. Es ist zu empfehlen, das Verfahren des Arzneibuches zur Bestimmung von Säure- und Esterzahl in folgender Weise zu modificiren: In einen 500 cc fassenden Kolben oder eine Arzneiflasche von weissem Glase giebt man eine Lösung von 1 g Tolubalsam in 50 cc Weingeist, lässt aus einer Bürette 6 cc $^1/_2$-Normal-Kalilauge zufliessen und fügt etwas Phenolphthaleïnlösung und nach dem Umschwenken 200 bis 300 cc Wasser zu. Die erhaltene Mischung muss deutlich roth gefärbt sein oder doch auf Zusatz von 1 Tropfen $^1/_2$-Normal-Kalilauge roth gefärbt werden, wenn der Säuregehalt des Balsams nicht unstatthaft hoch ist. Den Ueberschuss von Kalilauge titrirt man sofort mit $^1/_2$-Normal-Salzsäure bis zum Verschwinden der Rothfärbung. Der Farbenumschlag ist sehr gut zu erkennen. Die Differenz der verbrauchten Anzahl Cubikcentimeter Lauge und Säure ergiebt die Anzahl Cubikcentimeter Kalilauge, die zur Neutralisation der in 1 g Balsam enthaltenen freien Säure nöthig war. Diese Anzahl mit 28 multiplicirt giebt die Säurezahl. Zur Bestimmung der Verseifungszahl löst man 1 g Balsam in 50 cc Weingeist, giebt 20 cc $^1/_2$-Normal-Kalilauge zu und erhitzt diese Mischung eine halbe Stunde auf dem Dampfbade. Hierauf fügt man 2—300 cc Wasser nebst zehn Tropfen Phenolphthaleïnlösung zu und titrirt mit $^1/_2$-Normal-Salzsäure bis zum Verschwinden der Rothfärbung. Es sollen hierzu 13,2—14,5 cc Säure erforderlich sein. Die zur Verseifung nöthige Anzahl Cubikcentimeter $^1/_2$-Normal-Kalilauge mit 28 multiplicirt giebt die Verseifungszahl. Der Farbenumschlag ist hierbei besser zu erkennen. Aus der Differenz von Verseifungszahl und Säurezahl ergiebt sich die Esterzahl[3]).

C. O'Sullivan[4]) hat das *Traganthgummi* einer erneuten Untersuchung unterworfen. Er hat daraus folgende Bestandtheile

---

1) E. Merck, Darmstadt, Bericht über 1900. 2) Apoth. Ztg. 1901. 718.
3) E. Merck, Darmstadt, Bericht über das Jahr 1900.
4) Proc. Chem. Soc. 1901, S. 156.

isolirt: Cellulose, der in heissem Wasser und kalten verdünnten Säuren sowie in Aetzalkalilaugen unlösliche Bestandtheil. Mit siedender verdünnter Schwefelsäure liefert die Traganthcellulose Arabinose, wobei noch ein celluloseartiger Rest zurückbleibt. Durch Behandlung mit Ammoniak und Brom wird auch dieser Rest allmählich in Lösung gebracht. — Lösliches Gummi. Aus demselben wurde eine Reihe Gummisäuren von complicirter Zusammensetzung (z. B. $11C_{10}H_{18}O_8$, $3C_{12}H_{20}O_{10}$, $C_{28}H_{36}O_{20}$, H_2O) dargestellt, welche linksdrehend sind. Aus denselben wurden 72 und 76% ziemlich reine Arabinose gewonnen. — Stärkekörnchen, welche durch Jod blau gefärbt werden, mit verdünnter Schwefelsäure Diastase, Dextrose, aber keine Maltose liefern. Stickstoffsubstanzen wurden in reinem Zustande nicht isolirt und blieben daher unerforscht. — Bassorin wurde nicht völlig rein erhalten, doch wurde es als eine Säure mit dem Drehungsvermögen $\alpha_D = +98°$ erkannt, deren neutrales Baryumsalz 9,2% BaO enthält. — α-Traganthxylanbassorinsäure, in kaltem Wasser löslich, besitzt die Zusammensetzung $C_{24}H_{34}O_{20}$, H_2O; $\alpha_D = +138,6°$. Sie entsteht beim Behandeln des Bassorins mit Aetzalkalien im Ueberschuss neben β-Traganthxylanbassorinsäure, welche beim Aufnehmen des Einwirkungsproductes mit kaltem Wasser als krümelige Masse zurückbleibt. Das Brechungsvermögen derselben ist in alkalischer Lösung $\alpha_D = +163$ bis $164°$. Unter Einwirkung von 5%iger Schwefelsäure liefert sie wie die α-Säure Xylose und Bassorinsäure. Der Verfasser will seine Untersuchungen fortsetzen.

Die *Reserve-Kohlenhydrate des Luzerne- und Bockshornsamen* sind nach Untersuchungen von Em. Bourquelot und H. Herissey [1]) Mannogalactane, die sich in ihrer Zusammensetzung wie in ihren Eigenschaften von einander unterscheiden. Unter Einwirkung der Seminase liefern sie assimilirbare, reducirende Zucker: Mannose und Galactose.

Sercipo-Balsam aus Venezuela; von C. Mannich [2]). Die Früchte von Myrospermum frutescens Jacqu. von hellbrauner Farbe und deutlichem Geruch nach Kumarin, geben bei der Extraction mit Aether 47% eines dicken braunen Balsams, der nach einigem Stehen zu einer harzartigen, halbweichen Masse eintrocknet. Diesen Balsam untersuchte Mannich. Um das vorhandene Kumarin zu isoliren, kochte er ihn mit Wasser aus. Die Lösung fluorescirte blaugrün und schied nach dem Erkalten eine geringe Menge von Krystallen ab, welche den Schmelzpunkt 207–208° zeigten. Dies ist der Schmelzpunkt der Kumarsäure. Es wurde ferner nach der Verseifung des Balsams versucht, die vorhandenen Alkohole und Säuren zu charakterisiren. Die erhaltenen Alkohole sieden sehr hoch — nicht unter 220° — doch tritt bei dieser Temperatur schon erhebliche Zersetzung ein, so dass es nicht möglich war, durch eine einfache Siedepunktsbestimmung den vorliegenden Alko-

1) Journ. de Pharm et de Chim. 1900, S. 589.
2) d. Apoth. Ztg. 1901, 184.

hol zu identificiren, zu ausführlicheren Untersuchungen fehlte das Material. Bei der Prüfung der vorhandenen Säuren wurden nur harzartige, amorphe Körper erhalten, die alle deutlich nach Kumarin rochen, ohne dass es gelang, sie rein darzustellen. — Die Früchte werden in Venezuela gegen Rheumatismus gebraucht.

Das Anthophaeïn, den braunen Farbstoff aus der Blüthe von *Vicia Faba* hat Möbius[1]) untersucht. Auf mikrochemischem Wege war keine charakteristische Reaction zu erhalten. In Alkohol, Aether, Chloroform und Benzin ist der Farbstoff unlöslich, ebenso ziehen Mineralsäuren den Farbstoff nicht aus. Durch Kochen der Blüthen in Wasser erhält man eine braune Lösung, die nach dem Filtriren klar, aber bereits in dünner Schicht undurchsichtig ist. Aus ihr kann der Farbstoff durch absoluten Alkohol oder durch Lösungen von Kochsalz, Magnesiumsulfat, Chlorcalcium u. s. w. ausgefällt werden, Ammoniak und Kali sind ohne Einfluss. Durch Erwärmen mit Säuren erhält man einen braunschwarzen flockigen Niederschlag, dessen Filtrat nach Bittermandelöl riecht, der Farbstoff scheint dem Phykophaeïn der braunen Algen ähnlich zu sein.

Piperaceae.

Die Cultur des schwarzen Pfeffers in Malacca; von R. Schlechter[2]). Verf. hatte Gelegenheit, eine Pfefferplantage in Malacca zu besuchen, und schreibt über die dortige Pfeffercultur folgendes. In Abständen von 2½—3 m werden haltbare feste Stangen in den Boden gesteckt und die jungen Pflanzen am Grunde derselben ausgepflanzt. Durch wiederholtes Zurückschneiden erlangt die Pfefferstaude allmählich die gewünschte reiche Verzweigung, welche einen reicheren Fruchtansatz zur Folge hat. Die reifen Fruchttrauben werden gepflückt und auf einen grossen Ofen geworfen, auf dem sie unter beständigem Umrühren gedämpft werden, bis sie eine vollständige schwarze Färbung angenommen haben. Darauf werden sie allmählich an der Luft getrocknet. Um nun die Körner von der Traube zu trennen, wird die getrocknete Masse getreten oder in selteneren Fällen mit Stöcken geschlagen. Nachdem so die einzelnen Körner abgesondert sind, werden sie gesiebt, wobei die leeren Trauben zurückbleiben. Durch Fächeln wird dann der Staub, welcher aus Theilen des getrockneten Fruchtfleisches besteht, entfernt. Nunmehr ist der schwarze Pfeffer zum Versenden fertig, was gewöhnlich in Säcken geschieht.

Polygonaceae.

Ueber den Rhabarber des Handels sprach Hartwich auf der Naturforscherversammlung zu Hamburg. Im Handel befinden

1) Chem. Ztg. 1900, Rep. 378. 2) Tropenpfl. 1901, 319.

sich augenblicklich folgende Rhabarbersorten: a) an der Luft getrocknet: Shensi, Kanton (rund und flach), b) im Ofen getrocknet: Szechuen, Common round. Shensi galt bisher als die beste Sorte, Common round als die geringste. Eine Untersuchung, die sich auf Feststellung des wässrigen und alkoholischen Extractes, der Asche, der Doppelglycoside und der Frangulasäure erstreckte, hat jedoch gezeigt, dass diese Beurtheilung nach dem äusseren Aussehen usw. falsch ist, da die am theuersten bezahlten Shensisorten am wenigsten gehaltreich und die dritte Sorte, Szechuen, wie alle übrigen den Vorzug verdient. Es ergiebt sich daraus die Nothwendigkeit, für die Folge in die Arzneibücher auch für den Rhabarber quantitative Prüfungen auf Asche, alkoholisches Extract usw., etwa wie die schweizerische Pharmakopöe es vorschreibt, aufzunehmen. Gleichzeitig demonstrirte der Vortragende ein Stück abnormen Rhabarbers [1]).

Untersuchung einer Rhabarberwurzel aus Fergan; von J. Schindelmeiser [2]). Die Wurzeln, welche Verf. von E. Goldberg erhielt, bestanden aus etwa 4 cm breiten und 8—9 cm langen, geschälten Stückchen, sie waren aussen dunkler gefärbt, als das röthlichgelbe Grundgewebe, alle hatten Bohrlöcher. Der Querschnitt der Wurzeln zeigte dunklere röthliche Adern, die vom Centrum radial zur Peripherie gingen. Gekaut knirschten sie stark und hatten den bekannten Rhabarbergeschmack. Unter dem Mikroskop waren reichlich Krystalldrusen von Kalkoxalat bemerkbar. Aeusserlich gleichen die Wurzeln denjenigen von Rheum palmatum var. tanguticum haximoricz, nur sind sie im Grundgewebe beträchtlich dunkler. Dann treten die dunklen Adern bei letzterem viel deutlicher hervor, weil das Grundwebe hell ist. Das Innengewebe von Rheum tanguticum ist etwas schwammig, während die Wurzel aus Fergan ein durchweg festes, etwas brüchiges Gefüge hat. Die Untersuchung der letzteren ergab: 8,4 % Feuchtigkeit, 10,56 % Asche, 68,88 % Kalk (CaO) in der Asche, 36,72 % trockenes, wässeriges Extract, 4,56 % Asche in demselben, 48,86 % alkoholisches, trockenes Extract 4,94 % Karthartinsäure, 10,88 % Chrysophansäure, 1,06 % Emodin. Hiernach genügt die Wurzel den chemischen Anforderungen, die man an eine gute Rhabarberwurzel stellen kann.

Den von O. Hesse [3]) über die *Rhabarberstoffe und damit verwandte Körper* gemachten Angaben tritt C. Liebermann [4]) entgegen, indem er ausführt, dass sowohl die von Hesse angenommene Abstammung dieser Stoffe als auch namentlich die für Chrysophansäure, Rhabarberon, Protophyscion, Rheïn und Emodin aufgestellten Constitutionsformeln sehr willkürlich und durch keine experimentelle Grundlage bewiesen sind. Verf. hält derartige Angaben und Formeln für um so bedenklicher, als dieselben leicht in die Litteratur übergehen und dort verwirrend wirken können.

1) Pharm. Ztg. 1901, 776. 2) Chem. Ztg. 1901, S. 215.
3) dies. Ber. 1899, 130. 4) Liebigs Ann. 310, 364.

Beitrag zur Kenntniss des Polygonum Persicaria; von Paul Horst[1]). Den gemeinen Knöterich (Polygonum Persicaria L.), der in Russland häufig als Heilmittel gegen Hämorrhoiden gebraucht wird, hat Horst untersucht und fand:

Wasser	10,07 %	Oxalsauren Kalk	2,18 %
Asche	6,52 „	Gesammt-Stickstoff	3,97 „
Aetherisches Oel	0,053 „	Ammoniak	0,31 „
Wachs	1,92 „	Cellulose	27,61 „
Tannin	1,52 „	Flüchtige Säuren	0,0464 „
Schleim und Pectinstoffe	5,42 „	Zucker	3,24 „

Die Asche enthielt: Na, K, Ca, Fe, Cl, SO_3, SiO_2, P_2O_5 und in reichlicher Menge Mn. Im Petrolätherauszuge wurde ein Wachs von eigenartiger Zusammensetzung nachgewiesen. Es bestand aus einem augenscheinlich leicht spaltbaren Oleïnsäure-Phytosterinester neben freiem Phytosterin und freien Säuren, unter denen Oleïnsäure und eine feste Säure vom Schmelzpunkt +55° C. isolirt wurden. Der Aetherauszug enthielt Chlorophyll und eine harzige Substanz. Im Alkoholauszuge wurden ausser Zucker, Tannin, Gallussäure noch Quercetin und Phlobaphen nachgewiesen. Die Formel für das Quercetin wurde zu $C_{15}H_{10}O_7$ gefunden, die mit der des Quercitrins der Quercitronrinde übereinstimmt. Untersuchungen auf einen Glycosidgehalt des Krautes, auf „Quercitrin" gaben negative Resultate. Aus dem Alkoholauszuge schied sich ein Calciumsalz des Quercetins aus. Das gereinigte Phlobaphen stellte eine graubraune Masse dar; beim Schmelzen mit verdünnter Schwefelsäure wurde Glycose abgespalten, die ein bei 177—178° C. schmelzendes Osazon lieferte. Die durch Phosphorwolframsäure gefällten Basen bestanden aus 2 bezw. 3 verschiedenen Körpern; der eine war in Chloroform und Amylalkohol löslich, der andere nicht und ähnelte in seinen Eigenschaften dem Cholin, der dritte Körper, fällbar durch salpetersaures Quecksilberoxyd, erinnerte an eine Amidosäure, und zwar Vernin. Das ätherische Oel besteht zum grössten Theil aus flüchtigen Fettsäuren, von denen Essig- und Buttersäure als Silbersalze erhalten wurden. Der übrige Theil des ätherischen Oeles bestand aus 2 neutralen Körpern: einer festen krystallinischen kampherartigen Substanz von angenehmen Geruch (Persicariol) und einer flüssigen Substanz.

Ueber den Sitz und die Natur des hautreizenden Stoffes der Primula obconica hat A. Nestler[2]) eingehende Untersuchungen angestellt, aus denen Folgendes hervorgeht. Die grösstentheils schon mit blossem Auge wahrnehmbaren, zahlreich vorhandenen Drüsenhaare sondern an der köpfchenförmigen Endzelle eine dickflüssige, gelblichgrün gefärbte, leicht Krystalle bildende Substanz ab, welche an allen damit in Berührung kommenden Gegenständen, z. B. auch der menschlichen Haut, leicht haften bleibt. Daher kommt es auch, dass an verschiedenen Körper-

1) Chem. Ztg. 1901, S. 1055; Apoth. Ztg. 1901, 852.
2) Ber. d. d. botan. Ges. 1900, Heft V, d. Pharm. Centralh.

stellen (durch Verschleppung, nicht durch Fernwirkung) die Erkrankung gleichzeitig oder auch noch nach längerer Zeit auftreten kann. Eine kleine Menge dieser Substanz bewirkt, auf die Haut gebracht, bei manchen Menschen bereits heftige Erkrankung, während bei anderen Menschen eine grössere Menge längere Zeit hindurch einwirken muss, um eine Erkrankung zu erzeugen. Die Menschen sind also verschieden empfänglich dafür. Auch die vollständig trocken gewordenen oberirdischen Organe jener Primel enthalten die hautreizende Substanz in wirksamer Form; daher kann man sich auch selbst durch das Entfernen der vertrockneten Blätter oder Blüthen noch eine Erkrankung zuziehen. Das Secret der Drüsenhaare der Primula obconica ist in 96 %igem Alkohol, in Aether und Chloroform sehr leicht löslich. Es ist deshalb auch Alkohol ein Mittel gegen dieses Primelgift. Sobald sich das Jucken, verbunden mit leichter Schwellung, einstellt, ist die betreffende Hautstelle mit 96%igem Alkohol in reichlichem Maasse abzuwaschen, darauf folgt ein Waschen mit Wasser und Seife. Das so lästige Jucken hört nach der Alkoholbehandlung sofort auf und kehrt nicht wieder; die kleinen Bläschen, welche sich trotzdem noch bilden, vertrocknen; grosse Blasen bilden sich nicht mehr. Waschen mit Wasser und Seife allein (ohne vorherige Behandlung mit Alkohol) hebt die Wirkung des Primelgiftes nicht auf; die heilsame Wirkung beruht also auf der Eigenschaft des starken Alkohols, das Primelgift zu lösen und wegzuwaschen. Die Primula sinensis wirkt ähnlich, jedoch in schwächerem Maasse.

Ranunculaceae.

Zur Bestimmung des Alkaloïdgehaltes der Tubera Aconiti benutzen Caesar u. Loretz[1]), nachdem sie die Methode des D. A.-B. IV und die Kellersche Methode sowie einige Modificationen dieser Methoden geprüft haben, folgendes von G. Fromme abgeänderte Verfahren: Zur Bestimmung des Alkaloïdgehaltes übergiesst man 7 g mittelfein gepulverte, bei 100° getrocknete Aconitknollen in einem Arzneiglase mit 120 g Aether, sowie nach kräftigem Umschütteln mit 6 cc einer Mischung aus 2 Theilen Natronlauge mit 1 Theile Wasser und lässt das Gemisch hierauf, unter häufigem kräftigem Schütteln ½ Stunde lang stehen. Alsdann versetzt man die Mischung noch mit 6 cc oder nöthigenfalls soviel Wasser, bis sich das Aconitknollenpulver beim kräftigen Umschütteln zusammenballt und die darüberstehende Aetherlösung sich vollständig klärt. Nach einstündigem Stehen filtrirt man alsdann 50 g von der klaren Aetherlösung durch ein trockenes, gut bedecktes Filter in ein Kölbchen und destillirt den Aether ganz ab. Den verbleibenden Rückstand bringt man nach dem Auflösen in Aetherchloroform in einen Scheidetrichter, spült

1) Caesar u. Loretz, Geschäftsbericht 1901, Sept.; Apoth. Ztg. 1901, 652.

das Kölbchen noch dreimal mit je 5 cc eines Gemisches von 3 Theilen Aether und 1 Theile Chloroform nach und schüttelt dann die vereinigten Flüssigkeiten mit 20 cc $^1/_{100}$ Normal-Salzsäure tüchtig durch. Nach vollständiger Klärung, nöthigenfalls nach Zusatz von noch so viel Aether, dass die Chloroform-Aetherlösung auf der sauren Flüssigkeit schwimmt, filtrirt man letztere durch ein kleines, mit Wasser angefeuchtetes Filter in ein rein weisses Glas von 100 cc. Hierauf schüttelt man die Chloroform-Aetherlösung noch dreimal mit je 5 cc Wasser aus, filtrirt auch diese Auszüge durch dasselbe Filter, wäscht letzeres noch mit Wasser nach und verdünnt die gesammte Flüssigkeit mit Wasser zu 50 cc, fügt etwa 25 cc Wasser und so viel Aether zu, dass die Schicht des letzteren die Höhe von etwa 1 cm erreicht. Nach Zusatz von 5 Tropfen Jodeosinlösung lässt man alsdann so viel $^1/_{100}$ Normal-Kalilauge, nach jedem Zusatze die Mischung kräftig durchschüttelnd, zufliessen, bis die untere wässerige Schicht eine blassrothe Farbe angenommen hat. Zur Erzielung dieser Färbung sollen nicht mehr als 16 cc Lauge erforderlich sein.

Die anatomischen Unterscheidungsmerkmale der wichtigsten Aconitumarten wurden von A. Goris[1]) eingehend erläutert.

Rhizoma Hydrastis. Caesar u. Loretz[2]) haben sich auf Grund der im D. A.-B. IV vorgesehenen Prüfungsmethode eingehender mit der Gehaltsprüfung der in den verschiedenen Entwickelungsstadien der Pflanze eingesammelten Wurzeln befasst und konnten bei der im Herbst eingesammelten Droge einen Hydrastingehalt von durchschnittlich 2,79—3,399 %, bei im Frühjahr und Sommer eingesammelter dagegen 2,99—4,235 % in trockener Droge feststellen. Das aus Frühjahrs- und Sommerwurzeln bereitete Fluidextract setzt etwas leichter ab, als solches aus Herbstwurzeln; diese Ausscheidungen, die sich durch nochmaliges Filtriren leicht entfernen lassen, bedingen aber keine in Betracht fallende Verminderung des Hydrastingehalts des Extractes, da sie in der Hauptsache nur aus Phytosterin und Berberin bestehen.

Der Hydrastingehalt der Rhizoma Hydrastis, für welchen im D. A.-B. IV eine bestimmte Grenze nicht festgesetzt ist, während das Fluidextract bekanntlich mindestens 2 % Gesammtalkaloïde enthalten soll, wurde von O. Schreiber[3]) verhältnissmässig hoch gefunden, nämlich zu 2,8 bis 4,16 %, berechnet auf die luftrockne Wurzel, wie sie in den Laboratorien zur Extractbereitung verwendet wird. Verf. ist desshalb der Meinung, dass die Forderung des Deutschen Arzneibuches vollauf gerechtfertigt erscheint. Durch das Verdrängungsverfahren lässt sich fast alles Hydrastin aus der Wurzel in das Fluidextract überführen.

Mikroskopisch-chemische Untersuchungen über den *Sitz der Glycoside in Helleborns niger* veröffentlichte C. Rundquist[4]).

---

1) Bull. des sc. pharmacol. 1901, No. 4, Pharm. Ztg. 1901 Abbildg.
2) Caesar u. Loretz, Geschäftsbericht 1901 Sept. 3) Pharm. Post 1901, 320. 4) Pharm. Ztg. 1901, 412.

Rhamnaceae.

Auf eine Verfälschung von Cascara Sagrada mit der Rinde von Rhamnus Frangula wurde von Perrot[1]) in der Société de Pharmacie in Paris hingewiesen. Nach seinen Angaben sind beide Rinden auch in Pulverform mittelst des Mikroskops leicht zu unterscheiden. Besonders ist das Fehlen von Steinzellen in der Rinde von Rhamnus Frangula hervorzuheben, die in der Cascara Sagrada-Rinde vorhanden sind; andererseits enthält die Faulbaumrinde Schleimzellen, die bei der Rinde von Cascara Sagrada fehlen, auch zeigt die erstere Korkzellen mit rothem Inhalt. Beim Befeuchten von Theilen des Parenchyms und der Markstrahlen mit Eau de Javelle erscheinen dieselben unter dem Mikroskop bei der Cascara-Sagrada-Rinde gelb, bei der Faulbaumrinde roth gefärbt.

Der Gehalt der Cortex Cascarae sagradae an Oxymethylanthrachinonen ist nach Untersuchungen von R. L. Dohme[2]) in Wahrheit höher, als er vielfach angegeben wird. Verfasser fand in guter, unverfälschter Droge im Durchschnitt 1,75 % Oxymethylanthrachinone, während von Tschirch für Cascara sagrada nur 0,61 %, dagegen für Frangula 2,75 % angegeben wurden. Diese Zahlen entsprechen nach Dohme nicht den thatsächlichen Verhältnissen und erklären sich wahrscheinlich dadurch, dass Tschirch eine besonders schlechte Sagradarinde, dagegen eine hervorragend wirksame Frangularinde in den Händen gehabt hat. Nach des Verfassers Arbeiten enthält die Sagradarinde, die auch als Laxans wirksamer ist als Cortex Frangulae, mehr Oxymethylantrachinone als letztere.

Rhizophoraceae.

Zwei westafrikanische Oel liefernde Früchte, die schon seit vielen Jahren in den englischen Handel gelangen, sind erst unlängst durch Pierre[3]) botanisch näher charakterisirt worden. Zunächst bestimmte derselbe die sogen. M'Pogo-Nüsse, von denen man bisher annahm, dass sie einer Chrysobalanee angehörten. Als Stammpflanze derselben nennt er ein neues Genus der Rhizophorae, nämlich Poga oleosa. Den M'Pogo-Nüssen äusserlich sehr ähnlich sind Früchte einer anderen westafrikanischen Pflanze, von denen man bisher annahm, dass sie nur eine Abart der M'Pogo-Nüsse seien. Das ist jedoch nicht der Fall. Dieselben stammen vielmehr von einer Celastrinee Panda oleosa.

Rosaceae.

Ueber die wirksamen Stoffe der Kosoblüthen hat M. Schatz[4]) eingehende Untersuchungen angestellt. Das amorphe Kosin von

1) Nach Brit. and Col. Drugg. 1901, S. 339.
2) Amer. Drugg. 1901, No. 324; d. Pharm. Ztg. 1901, 562.
3) Chem. and Drugg. 1901, No. 1111; d. Pharm. Ztg. 1901.
4) Dissertation Petersburg 1900; d. Pharm. Ztg. 1901, 293.

Merck bildet hiernach ein Gemisch aus harzartigen Bestandtheilen und krystallisirtem Kosin. Letzteres schmilzt bei 148° und besitzt die Formel $C_{23}H_{30}O_7$ (ebenso wie das amorphe Kosin). Beide Kosine wirken in Dosen von 8 mg auf Frösche nicht toxisch. kommen auch nicht in den Kosoblüthen fertig gebildet vor. Sie sind lediglich als Zersetzungsproducte des Kosotoxins zu betrachten. Dieses besitzt die Formel $C_{26}H_{34}O_9$, schmilzt bei 76° und zersetzt sich unter der Einwirkung von Aetzbaryt zu Kosin, flüchtigen organischen Säuren und einer stark riechenden Substanz (Acroleïn?). Kosotoxin wirkt schon in Dosen von 7 mg auf Frösche giftig. Ausser den genannten Stoffen fand Verf. in den Kosoblüthen noch einen Gerbstoff, der sich mit Eisen grün färbt. Welcher der Inhaltsstoffe der Blüthen das eigentliche Anthelminthicum bildet, ist nach Ansicht des Verfassers, der für die Darstellung derselben ausführliche Anweisung giebt, noch nicht gänzlich entschieden. Er empfiehlt die Anwendung eines äther-alkoholischen Extractes.

G. Mellière[1]) hat den *Zucker der Quillayarinde* untersucht. Auf das Vorkommen eines Kohlenhydrats sowie des Glycosids Saponin in dieser Rinde ist schon von anderen Forschern hingewiesen. Nach Mellière ist der in der Quillayrinde enthaltene Zucker als Saccharose anzusprechen.

Rubiaceae.

Cultur der Chinarinden in Indien und auf Java. Die schon sehr reichhaltige Litteratur über Chinarinden wurde durch einen eingehenden Bericht von Verne[2]) in bemerkenswerther Weise vermehrt. Interessant ist darin vor Allem ein Vergleich zwischen dem Erfolg der Chinacultur in Englisch-Indien und auf Java, der durchaus auf Seite des letzteren zu sein scheint. Verne, der auf einer wissenschaftlichen Reise um die Welt sein besonderes Augenmerk dieser Frage zuwandte, besuchte von indisch-englischen Plantagen zuerst die in Sikkim, wo sich die hauptsächlichste Anpflanzung von Chinabäumen vorfindet. Nach seiner Angabe werden dort drei Arten cultivirt, und zwar: Cinchona Calisaya de Weddel (Ledgeriana de Howard), Cinchona succirubra de Pavon und Cinchonae hybridae. Es sei hier gleich bemerkt, dass von diesen Arten die erste, Ledgeriana, diejenige ist, welche zwar die grösste Sorgfalt bezüglich ihrer Cultur erfordert, aber auch die grösste Ausbeute an Chinin liefert. In der trocknen Jahreszeit, im März, pflanzt man sie, nachdem der Boden circa 20 cm tief umgegraben und mit Pflanzenasche gedüngt wurde, reihenweise in Abständen von 6 Fuss nach allen Richtungen. Das Abschälen der Rinde kann vom 3. Jahre ab regelmässig alle 3 Jahre erfolgen und dauert meistens bis zum 15. Jahre, welches die mittlere Lebensdauer der so bearbeiteten Bäume zu sein scheint. Man entfernt die Rinde

---

1) Bull. Soc. chim. 1901, S. 141.
2) Les nouv. remèdes 1901, Sept. 8; d. Pharm. Ztg. 1901, 847.

vom Grunde des Stammes an bis zu den noch verhältnissmässig dicken Zweigen. An Ort und Stelle befindet sich eine Chininfabrik, welche die Verarbeitung auf Chinin nach der etwas modificirten Methode von Dubreuil vornimmt. Man kocht nämlich die in einer Mühle pulverisirten Chinarinden, meistentheils Abfälle und Bruchstücke, mit Salzsäure aus, neutralisirt mit Soda und schüttelt nun sofort mit Birma-Petroleum aus. Dieses lässt man absetzen und bringt es in innige Berührung mit Wasser, das mit Schwefelsäure angesäuert wurde. Man erhält so eine Chininlösung, welche man durch Decantiren trennt und bis zur Krystallisation eindampft. Durch einmaliges Umkrystallisiren erhält man ein nicht ganz weisses Chinin, in schönen Nadeln, dessen Gehalt an Cinchonin weniger als 0,5 % beträgt. Mungpoo, das in der Nähe von Sikkim liegt, producirt jährlich auf diese Weise 5000 kg krystallisirtes Chininsulfat und 2000 kg amorphes Chinin. Interessiren dürfte auch die Angabe, dass die Rinde der Wurzeln 4 %, des Stammes 4,5 % und der Zweige 2,5 % Chinin liefern und sämmtlich höchstens 0,5 % Cinchonin besitzen. Bei einem Besuche der Chinaplantagen auf Java glaubte Verne zu bemerken, dass dort der Cultur im Allgemeinen eine grössere Sorgfalt zu Theil wird, wodurch sich auch die Ausbeute erhöht. Während diese in Indien ca. 4 % beträgt, erhielt man auf Java bis zu 9 %, ja der Stamm lieferte zuweilen bis zu 14 %. Es dürfte dies seinen Grund darin haben, dass die javanischen Pflanzer ihre Bäume 12 Jahre alt werden lassen, bis sie mit dem Entfernen der Rinde beginnen. Auch cultivirt man auf Java nur die Cinchona Ledgeriana, deren schöne Rindenstücke nach Europa ausgeführt werden, während Abfall und Bruchstücke an Ort und Stelle in einer mit den modernsten Einrichtungen versehenen Fabrik verarbeitet werden. Wie sehr Java die englische Production überflügelt hat, zeigt, dass Bandoeng, das Centrum der Anpflanzungen, jährlich 30000 kg Chininsulfat, meistens nach Nordamerika, exportirt. Verne fasst seine auf dieser Reise gemachten Erfahrungen folgendermaassen zusammen: Man sollte in Zukunft nur die Cinchona Ledgeriana cultiviren, dagegen die Cultur der C. succirubra möglichst einschränken und die der übrigen Arten ganz aufgeben. Der Beginn der Entrindung sollte nicht vor dem 10. bis 12. Jahre erfolgen, da hierdurch die Erhaltung der Plantagen und eine reichere Ausbeute gewährleistet wird. Es sollte sich am Orte der Plantagen auch gleich eine Chininfabrik befinden, um den Abfall sofort verarbeiten zu können. Die Cultur der Chinabäume ist eine vorwiegend tropische.

Ueber die Chininbereitung (Febrifuge) auf der Governmant Cinchona Plantation in Mungpo theilte Stuhlmann[1]) in einem Bericht über seine Studienreise nach Niederländisch- und Britisch-Indien folgendes mit. Der Zweck der Pflanzung ist, den Chininbedarf der Verwaltung zu decken. Es wird demnach gar keine

1) Tropenpflanzer 1901, S. 418.

Rinde ausgeführt, sondern alles in eigener Fabrik verarbeitet und dann an die Medicinalverwaltung verkauft. Früher baute man nur Cinchona succirubra, geht jetzt aber ganz zu C. Calisaya var. Ledgeriana über. Nach 7—8 Jahren wird abgeholzt und dann alle Rindentheile, von der Wurzel bis zu den Zweigen ausgenutzt. Die Rinden von Succirubra mischt man, während die von Ledgeriana nach Stamm, Wurzel und Aesten getrennt gehalten wird, um vor der Fabrikation nach Bedarf gemischt zu werden. Nach dem Trocknen wird die Rinde fein gemahlen, das Mehl in einem rotirenden Cylinder fein gesiebt und alles nicht ganz Feine zum zweiten Male in die Mühle gebracht. Nun werden Succirubra und Ledgeriana ganz getrennt behandelt. Aus ersterer gewinnt man eine Mischung von salzsauren Alkaloïden, die etwa 20 % Chininum muriaticum enthalten soll. In grosse Tonnen giebt man 2 %ige Salzsäure, darauf schüttet man so viel von dem Rindenmehl, wie das Wasser aufnimmt und lässt 4 bis 5 Tage stehen. Die braune Lösung wird abgegossen und mit Aetznatron neutralisirt, worauf die Alkaloïde sich ausscheiden. Diese werden auf Rahmen, die mit gewöhnlichem Baumwollenzeug bespannt sind, abfiltrirt, der Rückstand nochmals in heissem Wasser gelöst, mit feinst gepresster Kohle gemischt und wieder filtrirt. Beim Erkalten scheiden sich die Krystalle ab, die abfiltrirt, getrocknet und gemahlen werden. Das Product ist das Febrifuge. — Die Ledgerianarinde wird entsprechend gemischt und dann mit Natronlauge und Petroleum in grosse eiserne Tonnen gethan. Durch Einleiten von Dampf erhitzt man die Masse, die durch ein Rührwerk stundenlang bewegt wird. Das Petroleum wird schliesslich abgeschöpft und in etwas kleineren Gefässen mit Schwefelsäure versetzt. Man bringt die Mischung unter Rühren auf 140—160° F. Nach einigen Stunden befindet sich das schwefelsaure Chinin im Wasser, und das Petroleum kann von neuem benutzt werden. Das Chinin scheidet man durch Abkühlen aus, löst wiederum durch Erhitzen, vermischt mit Kohle und krystallisirt nochmals. Nun kommt es in einem Trockenraum auf grosse Steinplatten. Der Raum wird durch Kohlen geheizt. Später wird es in einem primitiven Mörser gemahlen und durch ein Cylindersieb gegeben.

Ueber Chinapflanzungen in Britisch-Indien; von Stuhlmann [1]). Auf seiner Studienreise nach Niederländisch- und Britisch-Indien besuchte Stuhlmann auch die Gouvernements-Chinapflanzungen Dodabetta und Nadivattam bei Utakamund, über die er im Tropenpflanzer berichtet. Dem Bericht entnehmen wir folgendes: Die beiden Pflanzungen sind 1862 mit Cinchona succirubra begonnen; allmählich geht man ganz zu Cinch. officinalis über, die weit werthvoller ist. Cinch. Ledgeriana gedeiht hier nicht. Auf beiden Pflanzungen herrscht eine extensive Wirthschaft, die Pflanzen werden hier sorgfältig cultivirt. Die Samen werden Anfang April in gut präparirte Samenbeete ausgesät und diese dicht

1) Tropenpflanzer 1901, S. 586.

mit abgeschnittenen Wedeln von Adlerfarn flach bedeckt. Wenn die Sämlinge hochkommen, steckt man die Wedel in die Erde, ziemlich dicht, sodass die Pflänzchen sich frei entwickeln können. Wenn letztere etwa 2 cm lang sind, werden sie überpflanzt in etwa 10—15 cm Entfernung und auch mit eingesteckten Wedeln beschattet. Schattendächer sind nicht nothwendig. Durch Ausdünnen und späteres völliges Entfernen der Farnwedel gewöhnt man die Pflänzchen an die Sonne. Nach einer zweiten Methode werden die kleinen Pflanzen in Bambuskörbchen (gespaltener Bambus, etwa 5—8 cm Durchmesser, 15 cm lang) übergepflanzt, mit denen sie in den definitiven Standort kommen. Im Juli, also nach 15 Monaten, sind die Pflanzen gross genug, um an ihre Standorte zu kommen. Die jungen Pflanzen bindet man oft an 2 Stöcke, sodass sie frei wachsen können, die Bindestelle wird sorgfältig mit Moos umwickelt. Man hält den Boden gut von Unkraut frei; nicht von Natur gut drainirte Stellen werden durch Gräben entwässert, denn auch für Cinch. officinalis ist stagnirende Nässe schädlich. Nach 5 Jahren dünnt man die kränkelnden Pflanzen aus, sonst lässt man die Bäume 15—20 Jahre alt werden bevor man mit dem Abschlagen beginnt. Ausästen giebt auch etwas Rinde während der Zeit. Das Verfahren, einen Theil der Rinde jedes Jahr abzuschälen und die Wunde dann mit Moos zu bedecken, ist ganz verlassen worden. Es hat sich herausgestellt, dass überall dort, wo das Messer eingesetzt hat, das Rindenwachsthum aufhört und Krankheiten auftreten, sodass der ganze Baum, indem die Schnittstelle fast nicht wächst, mit Längswülsten bedeckt ist, die ein Entrinden sehr erschweren. Nach 15—20 Jahren sägt man den Baum so tief als möglich ab und gewinnt dann die Rinde. Neuerdings nimmt man bei den alten Bäumen nie die Wurzeln heraus, nur bei dem Ausdünnen thut man das. Die Wurzeln treiben nach kurzer Zeit kräftige Schösse, die nach ferneren 15—20 Jahren wieder einen kräftigen Baum liefern und weit besser, als wenn man junge Pflanzen einsetzt. Wird der Baum über dem Boden abgesägt, so giebt er nur Schösse in die Höhe, sägt man ihn aber unter der Bodenoberfläche ab, dann bildet der Schoss seine eigenen Wurzeln, die dem Baum neben der alten Wurzel Nahrung geben. Die Schnittfläche macht man möglichst glatt und bedeckt sie mit Lehm.

Mikrochemische Untersuchungen der Chinapflanzen; von A. Goris und M. N. Reimers[1]) haben zu folgenden Ergebnissen geführt: In allen parenchymatischen Zellen sind Alkaloïde vorhanden und zwar im jungen Blatt in gelöstem Zustande, amorph in den Zellen der secundären Rinde. Es finden sich Alkaloïde in der Nachbarschaft der jungen Organe, nicht jedoch in den in Theilung begriffenen Zellen des Vegetationspunktes, in den Zellen des Kambiums und in der Phyllodermschicht, sie bilden einen Bestandtheil des Inhaltes der lebenden Zellen, doch werden sie viel-

1) Bull. des sciences pharmac. 1901, S. 151.

leicht auch in den Wandungen abgestorbener Zellen angetroffen. Letzteres ist schwer nachweisbar. In den Siebröhren und den diesen anliegenden Zellen sind keine Alkaloïde vorhanden. Dieselben bilden sich im Blatt und werden von da nach dem Stamme und der Wurzel geleitet, wo sie sich amorph ablagern. Hieraus erklärt sich auch die längst bekannte Thatsache, dass die Rinde vom unteren Theile des Stammes reicher an Alkaloïden ist als die von den oberen Theilen entnommene. Die oberen Theile bilden gewissermaassen nur einen Durchgangsweg für die Alkaloïde nach den unteren Theilen des Stammes, wo sie sich anhäufen. Grelle Beleuchtung scheint einen ungünstigen Einfluss auf die Alkaloïdbildung auszuüben; man findet verhältnissmässig geringe Mengen wirksamer Stoffe in den Blättern, welche dem directen, intensiven Sonnenlicht ausgesetzt sind. Bäume mit dunkelgrünen Blättern sind reicher an Alkaloïden als solche mit gelblichen Blättern. Diese Erfahrungen hat man auch für die Cultur der Chinapflanzen in Java nutzbar gemacht, indem man für dichte Anpflanzung, reichliche Düngung und sonstige geeignete Behandlung des Bodens Sorge trägt, um die Blattbildung der Chinapflanzen zu erleichtern und die Blätter zu einer möglichst reichen Entwickelung zu bringen. Im Samen ist kein Alkaloïd als Reservestoff vorhanden. Die Alkaloïde finden sich in den Zellen im Verein mit Gerbstoff und sind wahrscheinlich an Chinasäure und Chinagerbsäure gebunden. Die als Milchsaftschläuche und dergl. bekannten Gänge sind unverzweigte und nicht anastomosirende Zellen, welche im jungen Zustande mit Querwänden versehen sind, die bald verschwinden. Sie enthalten Gerbstoff. Aehnliche Elemente findet man bei Sambucus. Der Gerbstoff dieser Schläuche unterscheidet sich chemisch von dem in den alkaloïdführenden Zellen enthaltenen.

Eine neue Methode zur Bestimmung des Alkaloïdgehalt in Chinarinden von B. A. van Ketel[1]). 4 g des feinen getrockneten Rindenpulvers werden in einem Mörser mit 2 g Kalkhydrat so lange gemischt, bis die weissen Kalktheilchen unsichtbar sind, dann wird eine genügende Menge Ammoniak (4,5—5 cc) in kleinen Portionen hinzugefügt und so lange gerührt, bis das Pulver ganz davon durchzogen ist. Hierauf wird das Ganze in einem Erlenmeyerkolben von 300 cc Inhalt mit 100 cc Aether übergossen, nachdem zuerst Mörser und Pistill mit 25 cc abgespült sind. Nun bringt man den Kolben auf ein Wasserbad und kocht ½ Stunde lang am Rückflusskühler, wobei darauf zu achten ist, dass das Pulver fortwährend in tanzender Bewegung ist. Nach 3—5 Minuten langem Abkühlen in Wasser filtrirt man die ätherische Alkaloïdlösung durch einen lose angedrückten Wattebausch in einen Scheidetrichter von 500 cc Inhalt, bringt den Rückstand auf den Wattebausch, wäscht Kolben und Pulver mit 80 cc Aether nach und drückt schliesslich das Pulver vorsichtig mit dem Finger aus. Die ätherische Lösung schüttelt man 3 Minuten hindurch

1) Ztschr. f. angew. Chem. 1901, S. 313; d. Apoth. Ztg. 1901, 225.

mit 10 cc einer 10 % igen Salzsäure, lässt 5 Minuten stehen und sammelt die schwach gefärbte Alkaloïdlösung. Durch Hin- und Herbewegen des Scheidetrichters sammelt man die an der Wand desselben haftenden Tropfen der Alkaloïdlösung, lässt nach einigen Minuten ablaufen und schüttelt nochmals mit 5 cc Wasser aus. Den Aether giebt man schliesslich in eine Flasche mit Chlorcalcium, rectificirt ihn und kann ihn wieder verwenden. Die salzsaure Alkaloïdlösung bringt man in den Scheidetrichter zurück, fügt 70 cc Aether hinzu, macht mit Natronlauge alkalisch und schüttelt die Alkaloïde aus. Nach 5 Minuten lässt man die alkalische Flüssigkeit ablaufen, schüttelt den Scheidetrichter hin- und her, entfernt die nachkommenden Tropfen und giesst den mit 2 cc Wasser gereinigten Aether in einen vorher gewogenen trockenen kleinen Kolben von 150 cc. Dieselbe Manipulation wird mit 50 cc Aether wiederholt. Den Aether destillirt man aus dem Wasserbade ab (um das Stossen zu vermeiden, hat man mit dem Kölbchen ein kleines Stückchen Bimsstein gewogen), trocknet 1½ Stunden im Wassertrockenschrank und wägt nach dem Abkühlen. Diese Methode eignet sich zur Untersuchung aller Drogen, deren Alkaloïde in Aether löslich und nicht flüchtig sind; sie eignet sich jedoch aus verschiedenen Gründen nicht zur Werthbestimmung von Chinarinden für den Grosshandel. Verf. führt diese Gründe nicht an.

Die Extraction der Chinaalkaloïde mittelst Aethers, wie sie seinerzeit auch von Keller empfohlen, in das D. A.-B. IV jedoch nicht aufgenommen worden ist, erscheint nach eingehenden Versuchen von W. L. Scoville[1]) auch nicht angebracht, da der wechselnde Alkoholgehalt des Aethers die Extractionsfähigkeit desselben für die Chinaalkaloïde nicht unwesentlich beeinflusst, und die Resultate um so höher (über 100 %!) ausfallen, je mehr Alkohol der Aether enthält.

Eine neue falsche Chinarinde, welche 5 % Chinin enthalten sollte und aus Columbia auf den englischen Markt gelangt war, konnte, wie E. W. Pollard[2]) mittheilt, bisher ihrer botanischen Abstammung nach nicht bestimmt werden, enthält aber überhaupt kein Alkaloïd, dagegen einen Bitterstoff, ein Glycosid, Stärke und Spuren von Gerbsäure. Die Redaction des Pharm. Journal fügt diesem Befund hinzu, dass bei der Untersuchung grösserer Mengen der Rinde 0,06 % eines Alkaloïds gefunden wurden, doch handelt es sich nicht um ein Cinchonaalkaloïd. Die Rinde kommt in 10 cm langen, gerollten oder flachen, bis zu 2 mm dicken, aussen grauen, mit Protokokkuszellen besetzten Stücken in den Handel, die zum Theil quergefurcht, immer aber längsgestreift sind. Die Aussenrinde ist leicht abzuschälen, wonach die stumpf braune Innenrinde sichtbar wird. Auf der inneren Seite sind die Stücke schokolade- bis wallnussbraun und glatt. Sie brechen ziemlich

---

1) Amer. Pharm. Assoc., d. Pharm. Ztg. 1901, 888.
2) Pharm. Journ. 1901 Nr. 1608; d. Pharm. Ztg. 1901 880 Abbldg.

glatt und zeigen nicht die fasorige Structur der Chinarinden. Die falsche Rinde ist ferner ziemlich geruchlos, schmeckt aber sehr bitter und giebt mit concentrirter Schwefelsäure eine lebhaft rothe Färbung. Auf dem Querschnitt der Rinde unterscheidet man zuerst die aus etwa 10 Zellenreihen bestehende Korkschicht, deren äussere inhaltlos sind, während die dem Phellogen nahe liegenden dunkel gefärbten Inhalt zeigen. Das Parenchymgewebe, welches durch eine schmale Sclerenchymzellenschicht unterbrochen wird, zeigt im Wesentlichen dünnwandige, mit wenig Stärkekörnern gefüllte Zellen. Die Stärkekörner sind rund, gleichmässig etwa 5 μ gross und zeigen keine Streifung. Die Markstrahlen reichen bis nahe an die Aussenrinde, beginnen mit 3 Zellreihen und erweitern sich dann. Die den inneren Enden der Markstrahlen angelagerten Zellen sind mit dunkel gefärbtem Protoplasma gefüllt und zeigen wie die übrigen Parenchymzellen z. Th. prismatische Krystalle von Calciumoxalat.

Ueber die Stammpflanze der Johimberinde berichteten E. Gilg und K. Schumann [1]) ausführlich. Die Droge, aus welcher bekanntlich in neuerer Zeit das Johimbin, ein Aphrodisiacum, isolirt wurde, stammt aus Kamerun. Die Rinde hat in ihrem Bau eine grosse Aehnlichkeit mit Cortex Chinae. Die untersuchten Stücke hatten eine Dicke von 8—10 mm. Die oberflächliche Korkschicht ist graubraun, von vereinzelten Flechten bedeckt, und zeigt ausser zahlreichen Längsrissen sehr reichliche Querrisse, ganz wie dies bei älteren Stücken von Cortex Chinae beobachtet wird. Wie bei der Chinarinde findet man auch bei der Johimberinde eine durchaus gleichmässige, hellbraune Färbung des Querschnitts und die weiche, kurzfaserige Bruchfläche, welche fast als rauhsammetartig bezeichnet werden kann. Der Querschnitt der Rinde zeigt unter dem Mikroskop, in der Richtung von aussen nach innen beobachtet, zunächst eine mehr oder weniger dicke, offenbar leicht abfallende, aus dünnwandigen, braunen Zellen bestehende Korkschicht. Die darunter liegende primäre Rinde bildet eine verhältnissmässig recht schmale Schicht. Sie besteht zur grössten Menge aus gewöhnlichem, mit charakteristisch rothbrauner Wandung versehenem, stärkefreiem Parenchym, zwischen welchem sich sehr zahlreiche grosse Krystalle eingelagert finden. Die äussere primäre Rinde ist ganz ohne mechanische Elemente, am Innenrande finden sich jedoch ganz vereinzelte und unregelmässig liegende Bastfasern. An der Grenze zwischen primärer und secundärer Rinde liegen stark dunkelbraun gefärbte Sekretschläuche, welche nicht stets senkrecht, sondern offenbar häufig unregelmässig hin und her gewunden die Rinde durchlaufen. Die secundäre Rinde ist ganz besonders characteristisch. Sie wird von vielen, 3—5 Zelllagen breiten primären und ganz ausserordentlich zahlreichen, einreihigen secundären Markstrahlen durchzogen. Zwischen denselben liegen, beiderseitig von den Mark-

1) Notizbl. d. Königl. botan. Gart. u. Museums in Berlin 1901, S. 92.

strahlen berührt, unzählige dicke, gelbweisse, stark glänzende, schön geschichtete Bastfasern in langen Reihen, niemals in Bündeln, sondern jede einzelne für sich, von dem braunwandigen, stärkefreien Parenchym umschlossen. Wie aus dieser Beschreibung hervorgeht, sind charakteristische Unterscheidungsmerkmale zwischen China- und Johimberinde schwer anzugeben. Zur Unterscheidung kann die sehr auffallende Lagerung der Bastfasern der secundären Rinde in langen, radialen Reihen dienen, die bei der Johimberinde in einer Regelmässigkeit und Continuirlichkeit vorhanden sind, wie sie bei keiner der bekannten Chinarinden angetroffen werden. Auf Grund dieser Ergebnisse bei der Untersuchung des anatomischen Baues der Johimberinde kam Gilg zu der Annahme, dass die Stammpflanze derselben der Familie der Rubiaceae nahe stehen müsse. Diese Annahme wurde durch Schumann bestätigt, der feststellen konnte, dass die Rinde von einer neuen Art der Gattung Corynanthe abstammt, welche als Corynanthe Johimbe K. Schum. n. spec. bezeichnet wird. Von den anderen Corynanthe-Arten, welche von Schumann im einzelnen beschrieben werden, lässt sich die Johimbe leicht unterscheiden durch die grossen Schwänze an den Blumenkronzipfeln und durch die grossen Blätter welche quirlich angeordnet sind.

Radix Ipecacuanhae. Durch die Aufnahme des Durchmessers der Stärkekörner schliesst das Arzneibuch die Carthagena-Ipecacuanha aus. Ob dieses berechtigt ist, möchten Gehe & Co. [1]) bezweifeln, da nach ihrer Ansicht die Carthagena-Ipecacuanha wegen ihres der officinellen Wurzel gleichen Emetingehaltes ebenso werthvoll ist wie diese.

Zur Prüfung der Ipecacuanhawurzel haben Caesar u. Loretz [2]) ausser der Methode von Keller und der des D. A.-B. IV auch verschiedene Abänderungen und Combinationen beider Methoden herangezogen, um möglichst eine Aufklärung der häufig abweichenden Resultate zwischen denselben herbeizuführen. Diese Differenzen zwischen beiden Prüfungsmethoden treten durchschnittlich bei der Rio-Ipecacuanha in einem anderen Verhältniss hervor als bei der Carthagena-Sorte. Caesar u. Loretz sehen sich deshalb veranlasst, die quantitive Ipecacuanha-Prüfung nach Keller auch fernerhin aus folgenden Gründen beizubehalten: 1. Die seit dem Jahre 1894 consequent durchgeführte Qualitätscontrolle der Ipecacuanha baute sich auf dem Kellerschen Verfahren auf, und ist eine zuverlässige vergleichende Uebersicht nur auf dieser ersten Unterlage möglich. 2. Beim Gebrauch von 10 %iger Natronlauge, wie solche das D. A.-B. IV vorschreibt, findet entweder eine Zersetzung eines Theiles der Alkaloïde statt oder ein Theil derselben wird sonstwie in der Wurzel zurückgehalten, denn die Resultate fallen höher aus, wenn die Natronlauge durch Sodalösung (1 + 2) oder — nach der Kellerschen Methode — durch Ammoniak ersetzt wird. 3. Die

1) Gehe & Co. Geschäftsbericht 1901, April.
2) Caesar u. Loretz, Geschäftsber. 1901 Sept.

Kellersche Methode lässt eine gravimetrische und eine titrimetrische Bestimmung der Alkaloïde in einem Untersuchungsgange zu und zeigt durch die darin liegende Controlle, dass Ipecacuanha-Alkaloïde vorliegen, denn sonst würden beide Bestimmungen nicht übereinstimmen. Wenn die Kellersche Methode aber nicht angewendet werden soll, so empfiehlt es sich jedenfalls, die Natronlauge durch Sodalösung (1+2) zu ersetzen. Bei den von C. u. L. ausgeführten Prüfungen, welche sich auf ein Gesammtquantum von ca. 5400 kg erstrecken, schwankte der Alkaloïdgehalt bei Rio nach dem Kellerschen Verfahren titrirt, zwischen 2,396—3,150 %, nach dem D. A.-B. IV zwischen 2,494 bis 3,260 %, bei Carthagena nach dem Kellerschen Verfahren titrirt zwischen 2,434—3,301 %, nach dem D. A.-B. IV, zwischen 1,677—3,253 %.

Die Ipecacuanhawurzel enthält nach den Untersuchungen von Paul und Cownley[1]) mindestens drei Alkaloïde, andere wahrscheinlich in sehr geringen Mengen. Von den isolirten drei Alkaloïden ist eines unkrystallisirbar, liefert aber krystallisirte, leicht lösliche Salze. Für dieses ist die Bezeichnung *Emetin* festgehalten worden. Es ist eine amorphe farblose Masse vom Schmelzpunkt 68° C. und der Formel $C_{15}H_{22}NO_2$. Das zweite, *Cephaëlin*, ist eine farblose, am Lichte gelb werdende Substanz vom Schmelzpunkt 102° C. Es krystallisirt und ist in Aether weniger löslich wie Emetin. Es hat die Zusammensetzung $C_{14}H_{20}NO_2$. Das dritte, *Psychotrin*, krystallisirt aus Aether in gut ausgebildeten, durchscheinenden, blass citronengelben Prismen, es schmilzt bei 138° C. Es ist nur in verhältnissmässig geringen Mengen in der Droge enthalten. Emetin und Cephaëlin sind starke Emetica.

Die Vertheilung der 3 Alkaloïde in besseren Sorten ist ungefähr folgende:

Alkaloïde	Rio-Ipecacuanhawurzel aus Brasilien D. A.-B. IV	Carthagena-Ipecacuanhawurzel aus Columbien
Emetin	1,45 %	0,89 %
Cephaëlin	0,52 „	1,25 „
Psychotrin	0,04 „	0,06 „
Insgesammt	2,01 %	2,20 %

In pharmakologischer Hinsicht haben die von Wild angestellten Versuche gezeigt, dass Emetin und Cephaëlin starke Brechmittel darstellen. Letzteres wirkt in dieser Beziehung am stärksten; dagegen ist Emetin als den Auswurf beförderndes Mittel vorzuziehen. Ueber Psychotrin liegen pharmakologische Mittheilungen noch nicht vor, dasselbe ist aber in einem so ge-

1) Chem. Ztg. 1901, Rep. 90.

ringen Procentsatz vertreten, dass es für die eigentliche Ipecacuanha-Wirkung weniger in Betracht kommen dürfte. Die als Ipecacuanha auf den Markt gebrachten Wurzeln von Richardsonia scabra enthielten durchschnittlich 0,1 % Alkaloïde, gegen 2,396 bis 3,150 % in Rio-Ipecacuanha und 2,434 bis 3,301 % in Carthagena-Ipecacuanha. Die angegebenen Zahlen sind Resultate, die nach der Keller'schen Methode, also unter Verwendung von Ammoniak statt Natronlauge und von reinem Aether statt Aether-Chloroform titrimetrisch gewonnen sind.

Zur Bestimmung der Alkaloïde in Radix Ipecacuanhae empfiehlt W. Stoeder[1]) folgende Methode: 125 cc Chloroform, 10 cc Ammoniak und 12,5 grm wasserfreies Ipecacuanhapulver werden innerhalb 12 Stunden öfter tüchtig durchgeschüttelt und hierauf 5 cc Wasser oder soviel zugefügt, dass das Pulver zusammenballt. Darauf filtrirt man 100 cc der Chloroformlösung ab, wäscht gut mit Chloroform nach und destillirt das Chloroform vorsichtig ab, Den Rückstand löst man unter Erwärmen auf dem Wasserbade in 20 cc $^1/_{10}$-Normalschwefelsäure, filtrirt und wäscht mit Wasser gut nach, bis keine Alkaloïdreaction mehr bemerkbar ist. Nach Zufügung von 3 Tropfen Haematoxylinlösung wird dann mit $^1/_{10}$-Normalalkali titrirt. In derselben Weise bestimmt Stoeder den Alkaloïdgehalt in Semen Strychni.

In einer Notiz im Brit. and Col. Drugg.[2]) wird darauf aufmerksam gemacht, dass in London wiederholt *falsche Ipecacuanhawurzeln* auf den Markt gebracht wurden, von denen die eine von Richardsonia pilosa (R. scabra) abstammt, während die Stammpflanze der anderen Ionidium Ipecacuanha ist. Die letztere ist an der Packung und an dem gelben, schwammigen Holztheile, welcher von einer dünnen dunkleren Rinde umgeben ist, leicht zu erkennen.

Rutaceae.

Die Zusammensetzung des ätherischen Rautenöles; von H. Thoms[3]). Verf. hat unter Mitwirkung von E. Kennert und K. Wolff ein von der Firma Schimmel & Co. in Leipzig bezogenes Rautenöl (von Ruta graveolens L.) untersucht und folgende Ergebnisse erzielt. 1. Das ätherische Rautenöl ist frei von Terpenen 2. Der Hauptbestandtheil des Oeles ist normales Methylnonylketon: $CH_3-CO-(CH_2)_8-CH_3$. 3. Neben dem normalen Methylnonylketon findet sich im Rautenöl in kleiner Menge (zu ungefähr 5 %) ein noch nicht beobachtetes, niedriger molekulares und daher niedriger siedendes Keton, das n-Methylheptylketon: $CH_3-CO-(CH_2)_6-CH_3$. Dieses Keton ist bisher weder im Pflanzenreich aufgefunden worden, noch wurde es synthetisch dargestellt. Es fehlt in der Reihe

1) Pharm. Weekbl. 1901, Nr. 22; d. Pharm. Ztg. 1901, 541.
2) Brit. and Colon. Drugg. 1901, S. 151.
3) Ber. Deutsch. Pharm. Ges. 1901, S. 1.

der in den organisch-chemischen Lehrbüchern aufgeführten Ketone von der Formel $CH_3—CO—C_nH_{2n+1}$. Dieses n-Methylheptylketon ist zweifellos identisch mit der bereits von Schimmel & Co. beobachteten, unterhalb 200° übergehenden Fraction des Rautenöles. 4. Ein höher molekulares Keton von der Formel $C_{12}H_{24}O$ konnte nicht aufgefunden werden, ebensowenig liess sich die Anwesenheit des von Williams beobachteten Laurinaldehyds feststellen. 5. Wie in so vielen anderen ätherischen Oelen wurde auch im Rautenöl das Vorkommen freier Fettsäuren nachgewiesen, sowie ein Phenol isolirt, dessen Menge jedoch so klein war, dass eine Charakterisirung nicht vorgenommen werden konnte.

Sapindaceae.

Ueber Akeeöl; von Holmes und Garsed[1]). Das Akeeöl wird aus dem Samenmantel der Samen von *Blighia sapida*, einem an der Westküste Afrikas einheimischen Baume, gewonnen. Es stellt ein gelbes, butterartiges Fett vor mit schwachem Geruch und unangenehmem Geschmack. Die Untersuchung hatte folgende Ergebnisse: Specifisches Gewicht 0,859, Schmelzpunkt 25—35° C., Erstarrungspunkt 20° C., Hehnersche Zahl 93, Verseifungszahl 194,6, Reichertsche Zahl 0,9, Jodzahl 49,1, Säurezahl 20,1. Die unlöslichen Fettsäuren zeigten folgende Werthe: Schmelzpunkt 42—46° C., Erstarrungspunkt 40—38° C., Verseifungszahl 207,7, Jodzahl 58,4. Das Oel kann wahrscheinlich zu allen den Zwecken dienen, zu welchen man Palmöl benutzt. Vielleicht kann es auch Anwendung in der Pharmacie finden.

Ueber die *Seifenfrucht;* von C. Mannich[2]). Die äussere Fruchtschaale dieser aus Venezuela eingesandten, dort Parapera genannten Seifenfrüchte von *Sapindus saponaria L.* ist derb, lederartig, etwa 2 mm dick und von brauner Farbe; sie umgiebt den kugelförmigen, schwarzen, steinharten Kern, der einen Durchmesser von etwa 1,5 cm hat. Die Schaalen enthalten ein Glycosid aus der Klasse der Saponine. Die schwarzen Kerne bergen einen bräunlichen, auf dem Bruche weissen Samen von mildem, nussartigem Geschmacke. Bei der Extraction mit Aether wurden 10% eines gelben, bei längerem Stehen grösstentheils erstarrenden Oeles gewonnen.

Sapotaceae.

Guttapercha. Die grosse Preissteigerung der Guttapercha liegt in dem ausserordentlich grossen Bedarfe der Kabelfabriken. Es macht den Eindruck, als wenn die Qualität der Guttapercha mit dem steigenden Werthe sich verschlechterte, die Eingeborenen scheinen sie systematisch mit Holz zu beschweren, indem sie die

1) Chem. and Drugg. 1901. 2) Tropenpfl. 1901, S. 287.

ausgebreiteten Kuchen vollständig mit einer Schicht Holz bedecken und das Ganze dann zusammenrollen, so dass von aussen kein Holz zu erkennen ist. Gehe & Co. haben verschiedene Proben vorgelegen, aus denen ohne alle Hilfsmittel 20 bis 30 % Holz herausgelesen werden konnten. In Kamerun werden jetzt, anscheinend mit bestem Erfolge, Culturversuche mit der zur Familie der Apocynaceen gehörenden Tabernaemontana Donnel Smithii Rosc. angestellt. Diese ist als hoher Strauch oder niedriger, den Cacao- oder Kaffeepflanzen Schatten spendender Baum im westlichen Theile von Mittelamerika, besonders in Nicaragua, Salvador, Guatemala, Mexiko, heimisch. Ihre Früchte, im Volke als „Cojon de puerco" bekannt, sowie auch die Rinde liefern einen Milchsaft, der getrocknet als Ersatz für Guttapercha Beachtung verdient, da er sich nicht wesentlich von der echten Guttapercha, die bisher ausschliesslich von Pflanzen aus der Familie der Sapotaceen, deren Cultur aber sehr langwierig ist, geliefert wurde, unterscheidet. In spätestens 4 bis 5 Jahren dürften die ersten Früchte in Kamerun zu erwarten sein.[1])

Scrophulariaceae.

Zur Kenntniss der Zusammensetzung und der Lokalisation der Digitalisglykoside hat M. Cloetta[2]) insofern einen interessanten Beitrag geliefert, als er dem Digitalinum germanicum Merck eine nochmalige gründliche Untersuchung widmete. Er isolirte daraus ein *krystallisirtes Digitonin*, welches vielfach mit dem von Kiliani beschriebenen Digitonin übereinstimmt, dessen weitere Untersuchung aber zeigte, dass Kiliani kein reines Präparat in Händen hatte. Das krystallisirte Digitonin von Cloetta löst sich schwer in kaltem, leicht in heissem Wasser, ohne dass beim Erkalten nachträglich eine Abscheidung erfolgte. Die wässrige Lösung ist vollkommen klar, und wenn Kiliani stets Opalescenz beobachtete, so ist dies auf Verunreinigung mit Digitalin oder Harzen zurückzuführen. Die Lösungen schäumen sehr stark; sie werden durch Gerbsäure und Bleiessig + Ammoniak sofort gefällt. Wie in Wasser, so ist die Substanz auch in Alkohol jeder Concentration unter Erwärmen löslich. Wird eine kleine Menge der Krystalle mit conc. HCl im Wasserbade erhitzt, so entsteht eine gelbe Lösung, die sich nach einigen Minuten in Olivengrün umwandelt, worauf keine weitere Aenderung, namentlich keine Spur von Rothfärbung mehr eintritt. Bei Anwendung der Keller'schen Reaction entsteht in den ersten 10—15 Minuten überhaupt gar keine Farbenreaction; erst nach längerem Stehen tritt, wie bei den meisten organischen Substanzen, eine gelbe Zone auf. Die Formel dieses krystallisirten Digitonins lautet: $C_{28}H_{47}O_{14} + H_2O$,

1) Gehe & Co., Dresden; Geschäftsber. April 1901.
2) Arch. f. exp. Path. u. Pharmakol. XLV, Heft 5. u. 6; d. Pharm. Ztg. 1901, 371.

unterscheidet sich also von der Kiliani'schen Formel ($C_{27}H_{46}O_{14}+5H_2O$) durch ein Plus von HC. Das Eintreten der Kellerschen Reaction und der Rothfärbung mit Salzsäure, wie sie Kiliani beim Digitonin beobachtet hatte, rührt nach Cloetta von der Gegenwart eines *amorphen Digitonins* her, welches sich im Digitalinum germanicum zu etwa 15—20 % vorfindet. Dasselbe bildet ein weisses Pulver, das hygroskopisch ist und sich sehr leicht in Wasser löst. Die wässrigen Lösungen schäumen sehr stark und geben mit Gerbsäure, Bleiessig + Ammoniak, Magnesium- und Ammoniumsulfat weisse Fällungen. Durch diese beiden letzten Reactionen unterscheidet sich der Körper sehr deutlich vom krystallisirten Digitonin, welches durch diese Salze nicht gefällt wird. Wird eine kleine Menge des Pulvers mit conc. HCl langsam erwärmt, so färbt sich die Lösung erst schwach lila, dann prachtvoll violett, dunkelviolett und schliesslich schwarzroth; eine wässrige Lösung mit gleichen Theilen concentrirter Schwefelsäure versetzt, giebt eine rubinrothe Färbung. Bei Anwendung der Keller'schen Reaction entsteht sofort eine blassrosa Zone, die nach 2—3 Stunden einer gelbbraunen Platz macht. Die Substanz ist ein Glykosid. Jeder, der die beschriebenen Reactionen und das Verhalten der Substanz bei ihrer Herstellung vergleicht mit den von Schmiedeberg gemachten Angaben, wird sich des Eindrucks nicht erwehren können, dass dieses amorphe Digitonin und das von Schmiedeberg dargestellte identisch sind. Für das amorphe Digitonin wurde die Formel $C_{27}H_{46}O_{14}$ gefunden. Beide Digitonine sind in den Blättern der Digitalis enthalten und stehen sich auch in pharmakologischer Beziehung sehr nahe. *Digitaleïn* (Merck) besteht nach Cloetta im Wesentlichen aus einem Gemenge der beiden beschriebenen Digitonine. Eine einheitliche Substanz, die dem Digitaleïn Schmiedeberg's entsprochen hätte, konnte Verf. nicht darstellen. — Von *Digitalinum verum* konnte Cloetta nur geringe Spuren in den Blättern der Digitalis finden. Dagegen machte die Darstellung von Digitoxin aus den Folia Digitalis keine Schwierigkeiten; dagegen wurde bekanntlich von Kiliani u. A. die Ansicht vertreten, dass in den Samen sich dasselbe nicht finde, während Keller, allerdings nur auf Grund von Farbenreactionen, zu der gegentheiligen Ansicht kam. Da schon das Vorhandensein geringer Mengen von Digitoxin in den Samen resp. im Digitalinum germanicum infolge seiner hohen Giftigkeit therapeutisches Interesse hat, wurde auch diese Frage zur Prüfung herangezogen. Es zeigte sich, dass sowohl die Samen, als auch das Digitalinum germanicum Digitoxin enthalten. In letzterem wurde etwa $^1/_2$ % gefunden, in Anbetracht der Giftigkeit des Digitoxins also eine durchaus nicht unerhebliche Menge. Ausser den genannten Körpern enthielt das Digitalinum germanicum Merck noch überzählige Producte, die hauptsächlich braune, schmierige Massen darstellen und für die Digitaliswirkung ohne Belang sind.

Werthbestimmung der Folia Digitalis. W. Stoeder[1]) verlangt einen Digitoxingehalt von 0,25 bis 0,35 % auf wasserfreies Pulver bezogen und bestimmt denselben auf folgende Weise: Eine 20 g wasserfreiem Pulver entsprechende Menge wird mit 200 cc Wasser übergossen. Das Gemisch wird eine Stunde lang unter häufigem Umschütteln auf dem Wasserbad erwärmt. Dann lässt man abkühlen, bringt das Gesammtgewicht wieder auf 220 g, colirt, presst ab und lässt die Flüssigkeit absetzen. Hiervon filtrirt man 150 cc (= 15 g Pulver) ab. Das Filtrat giesst man in einen Scheidetrichter mit 75 cc Chloroform und 5 cc Ammoniak. Innerhalb der nächsten zwölf Stunden wird dann öfter umgeschüttelt und schliesslich absetzen gelassen. Von der klar abgeschiedenen Mutterlauge wird 1 cc mit 5 cc Aether geschüttelt, der Aether abgeschieden und verdampft, und der Rückstand in 2 cc Eisessig unter Zusatz einer Spur Eisenchloridlösung aufgelöst. Diese Lösung über Schwefelsäure geschichtet, darf keine rothe Zone mit darüber erscheinender Blaufärbung entstehen lassen. Darauf nimmt man 60 cc (12 g Pulver) von der Chloroformlösung, filtrirt sie, spült Maassflasche und Filter mit Chloroform gut nach und destillirt bis auf etwa 2 cc Rückstand ab. Sobald sich derselbe abgekühlt hat, setzt man 10 cc Aether zu, filtrirt die Lösung nöthigenfalls, spült mit etwas Aether nach und setzt dann allmählich 50 cc Petroleumäther zu. Darauf lässt man 24 Stunden absetzen, giesst dann die überstehende Flüssigkeit ab, spült noch mit 5 cc Petroleumäther nach, lässt eine halbe Stunde lang bei 100° trocknen und stellt den Rückstand in einen Exsiccator zum Wiegen. Das Gewicht muss 0,0375 bis 0,0525 g betragen. Die abgeschiedenen Digitoxine dürfen nur helbgelb sein; 0,005 g davon müssen, in in 2 cc Eisessig gelöst mit conc. Schwefelsäure und einer Spur Eisenchlorid eine sehr deutliche Reaction zeigen.

Folia Digitalis. Nach Untersuchungen von Caesar u. Loretz[2]) betrug der Gehalt der von Mitte Juni bis Anfang August eingesammelten Digitalisblätter an Reindigitoxin zwischen 0,117 und 0,393 % im Durchschnitt 0,250 %.

Untersuchungen über das Dialysat der Digitalis grandiflora. Versuche ergaben, dass das Dialysat von Digitalis grandiflora demjenigen der Digitalis purpurea in keiner Weise nachsteht, ja, dass der Erfolg sich bei ersterem sogar schneller einzustellen scheint[3]).

Simarubaceae.

Ueber Gambir-Cultur und -Fabrikation; von R. Schlechter[4]). Die jungen Gambirpflänzchen *(Uncaria Gambir)* werden in Malacca, nachdem sie in Saatbeeten die genügende Grösse erreicht

1) Pharm. Weekbl. 1901, 21.
2) Caesar u. Loretz, Geschäftsbericht 1901, Sept.
3) Centrbl. f. inn. Med. 1901, No. 17. 4) Tropenpflanzer 1901, S. 320.

haben, in Abständen von 3 m ausgepflanzt. Durch wiederholtes Beschneiden wird der Strauch zu stärkerer Verzweigung gezwungen und in 3 Jahren mit der Aberntung der Zweige begonnen. Zu diesem Zwecke werden die jüngeren Zweige in etwa fusslangen Stücken abgeschnitten und in grossen Bündeln nach dem Fabrikationsschuppen gebracht. Sind zehn solcher Bündel, die etwa 80 Pfund wiegen, zusammengebracht, so wird mit der weiteren Verarbeitung begonnen. In einer ausgemauerten Mulde werden die Zweige in etwa 5—10 cm lange Stücke weiter zerkleinert und diese in einem grossen Kessel unter geringem Wasserzusatz gekocht bezw. gebrüht. Mit eigenartigen vierzackigen hölzernen Instrumenten wird die kochende Masse in dem Kessel zwei Stunden lang beständig umgeworfen, bis Blätter und Stengeltheile genügend ausgekocht sind. Mit grossen hölzernen dreizackigen Gabeln werden darauf die ausgekochten Blätter etc. entfernt. Die zurückbleibende gelbbraune Flüssigkeit wird weiter gekocht. Vermittelst eines eigenthümlichen Hebers, der aus einer leeren Cocosnussschaale besteht, werden während des Kochens die oben schwimmenden Unreinigkeiten aus der Flüssigkeit entfernt. Gewöhnlich nach einer Stunde hat die Flüssigkeit die gewünschte dickere Consistenz erreicht, worauf sie in kleine hölzerne Eimer gegossen wird, in denen sie verbleiben muss, bis sie völlig abgekühlt ist, was mindestens sechs Stunden in Anspruch nimmt. Die dann folgende Procedur darf wohl als die eigenartigste in der Gambirfabrikation bezeichnet werden. Der Kuli nimmt einen oder zwei dieser Eimer und setzt ein rundes Stück Holz in die Flüssigkeit, auf dem er seine Handflächen hin- und herreibt, bis die Flüssigkeit bedeutend dicker geworden und eine fast gelbe Farbe erlangt hat. Nun scheint ein Coagulationsprocess in der Masse angebahnt zu sein, der sich fortsetzt, bis der Gambir etwa die Festigkeit geronnenen Fettes hat. Darauf wird die Masse in Würfel geschnitten und auf Stellagen getrocknet. Der so hergestellte Gambir kommt als Blockgambir in den Handel. Ist das Kochen der Blätter und der daraus gewonnenen Masse nicht genügend lange betrieben, so wird das später erhaltene Product, welches dann nie vollständig abtrocknet, als schlechtere Gambirqualität, in Kisten und Fässern gepresst, exportirt. Für die Gambir kauenden Chinesen wird eine besonders gute Qualität dargestellt, die durch Vermischung mit Reismehl und zuweilen auch Zucker einen milderen Geschmack hat, als der nach Europa versandte Gambir.

Heckel und Schlagdenhauffen[1]) weisen darauf hin, dass die *Kosam-Samen* von *Brucea sumatrana* nicht als ein neues Heilmittel gegen Dysenterie anzusehen sind, wie es seitens Dybowskis geschieht, sondern dass diese von den Abyssiniern schon seit undenklichen Zeiten zu dem gleichen Zwecke angewandt werden. Mongeout zieht die Rinde der Wurzel oder des Stammes den

1) Rev. des Cultur. colonial. 1900, S. 97, 129, 193.

Samen vor, da letztere wegen ihres hohen Fettgehaltes störend auf die Verdanung einwirken und weniger wirksam sind. Nach Schlagdenhauffen ist das wirksame Prinzip in dem von ihm in den Kosam-Samen aufgefundenen Quassin zu suchen, hingegen hält Dybowski ein von Bertrand nachgewiesenes Glycosid, welches „Kosamin" genannt wird, für den wirksamen Bestandtheil.

Smilaceae.

Die Früchte von Paris quadrifolia wurden von N. Kromer[1]) untersucht. Verf. fand in denselben Saccharose, einen besonderen Farbstoff und ein fettes Oel.

Im Brit. and Colon. Drugg. wurde auf eine in den Handel gebrachte *Guatemala-Sarsaparille* hingewiesen, welche durch ihre eigenthümliche Verpackung auffällig ist. Die Ballen haben die Form zweier aufeinander gestellter abgestumpfter Kegel, die beiden Enden sind mit Häuten umhüllt wie bei Honduras-Sarsaparille. Die einzelnen Wurzeln sind sehr flach und bestehen aus einem sehr dicken, stärkehaltigen Rindentheile und einem dünnen, sehr brüchigen inneren Theile, dessen dickerer, weisserer Kern wiederum von einer dünnen, grauen Schicht umgeben ist. Diese Sorte war übrigens schon früher im Handel, sie war aber seit langer Zeit vom Markte verschwunden[2]).

Solanaceae.

Ueber zwei Verfälschungen der Folia Belladonnae berichtete C. Hartwich[3]). Vor einiger Zeit erhielt Verf. von Bernhardi in Leipzig eine Collection neuerdings im Handel vorkommender Verfälschungen von Drogen, unter denen sich zwei Blätter befanden, die als Belladonnablätter in nicht geringer Menge in den Handel gelangen. Die eine Sorte der Blätter liefert *Phytolacca decandra* L. Die Blätter werden 20 cm lang, sind ei-lanzettförmig, gestielt, kahl. Abgesehen von letzterem Merkmal sind sie also der echten Droge sehr ähnlich, zumal ältere Belladonnablätter viel weniger Haare besitzen als jüngere, indessen fehlen sie niemals vollständig. Die secundären Nerven gehen bei beiden Blättern unter einem Winkel von rund 60° ab, sie verlaufen bei Belladonna etwas mehr geradlinig als bei Phytolacca, wo sie von vornherein bogig gekrümmt sind. Mikroskopisch zeigen beide Blätter grosse Unterschiede. Atropa trägt auf beiden Seiten des Blattes Spaltöffnungen die Epidermiszellen, besonders die der Unterseite, sind wellig gebogen. Kalkoxalat ist in Form von Oxalatsand vorhanden, sehr selten kommen kleine Einzelkrystalle oder Drusen vor. Das Blatt

1) Arch. d. Pharm. 1901, 393.
2) Brit. and Col. Drugg. 1901, August, S. 151.
3) Schweiz. Wchschr. f. Chem. u. Pharm. 1901, S. 430.

von Phytolacca hat ebenfalls beiderseits Spaltöffnungen, die etwas mehr gestreckt sind als die von Atropa. Die Epidermiszellen sind aber auf beiden Seiten geradlinig polygonal. Oxalat ist reichlich in Form grosser Raphidenbündel vorhanden, die in dem mit Chloralhydrat durchsichtig gemachten Blatt sofort auffallen. Dieses Merkmal ermöglicht auch das Auffinden des Phytolaccablattes im Pulver mit Leichtigkeit. — Neuerdings soll auch die Wurzel von Phytolacca als Radix Belladonnae in England beobachtet sein (s. unten). — Sie ist leicht daran zu erkennen, dass die Gefässbündel mehrere concentrische Kreise bilden. — Die zweite Verfälschung sind die Blätter von *Scopolia carniolica Jacq.* Dieselben kommen theils allein als Belladonna, theils mit den echten Blättern gemischt, über Triest in den Handel. Sie gleichen den ersten Blättern ganz ausserordentlich, sind wie diese eiförmig bis breit lanzettlich, in den Blattstiel verschmälert, ganzrandig. Die Epidermiszellen beiderseits gleichen denen der Belladonna, dagegen finden sich Spaltöffnungen nur auf der Unterseite. Ferner fehlen die für Belladonna ziemlich charakteristischen Haare. Nur ganz ausnahmsweise findet man einzelne Epidermiszellen emporgestülpt, der emporgestülpte Theil erscheint dann verdickt. Man wird diese Hervorragungen kaum als Haare, sondern besser als Papillen bezeichnen. Vogtherr betont dann weiter das Fehlen von Krystallzellen im Mesophyll. Verf. kann ihm darin nicht beipflichten, da er Zellen mit Oxalatsand, genau wie diejenigen der Belladonna, wenn auch selten, gefunden hat. Die Bedeutung dieses Merkmals schrumpft noch weiter zusammen, wenn man bedenkt, dass auch bei der Belladonna zuweilen die Oxalatzellen fehlen sollen.

Aus dem *Kraute der Belladonna* isolirte Kunz-Krause[1]) einen balsamartigen Körper, welcher grosse Aehnlichkeit mit dem Perubalsam zeigte. Einen ähnlichen Körper konnte Verf. auch aus dem Kraute von Conium maculatum darstellen. Die weitere Untersuchung dieser Balsame behält Verf. sich vor.

Eine neue Fälschung der Radix Belladonnae wurde nach E. M. Holmes[2]) erst beim Pulvern der Droge entdeckt, als sich eine auffällige Reizung der Nasenschleimhaut zeigte, die durch Belladonnawurzel nicht bewirkt wird. Es handelt sich dabei voraussichtlich um die Wurzel der *Phytolacca decandra,* welche äusserlich der Belladonnawurzel sehr ähnlich ist, sich aber schon auf dem makroskopischen Querschnitt durch eine Anzahl, besonders beim Erweichen der Wurzel in Wasser deutlich hervortretender concentrischer Ringe unterscheidet. Da Holmes annimmt, dass Ph. decandra nur in Südeuropa wächst, die verfälschte Droge aber aus Oesterreich stammt, so hält er die Abstammung derselben von der an der Riviera vorkommenden Ph. abyssinica nicht für unwahrscheinlich. Im Aeusseren ist die Phytolaccawurzel der Belladonnawurzel sehr ähnlich, sie zeigt

1) Ber. d. D. Pharm. Ges. 1901. 2) Pharm. Journ. 1901, No. 1611, d. Pharm. Ztg. 1901, 470.

aber einen ganz charakteristischen faserigen Bruch infolge der oben erwähnten concentrischen Ringe. Auf mikroskopischem Wege kann dieselbe von der Belladonnawurzel ferner auf Grund der zahlreich vorhandenen Calciumoxalatkrystalle unterschieden werden.

Als Fälschungen oder Verwechslungen der Folia Stramonii kommen in Deutschland fast ausschliesslich die Blätter von Chenopodium hybridum L. und von Solanum nigr. L. in Frage. J. Slinger Ward[1]) fügt diesen zwei weitere, in letzter Zeit auf dem englischen Markt beobachtete Substitutionen hinzu, nämlich die Blätter von *Carthamus selenioides*, in Algier einheimisch, und von *Xanthium strumarium*. Ausserdem fand er noch andere Blätter einer bisher nicht genau bestimmten Pflanze unter den Stramoniumblättern. Bei den genannten Unterschiebungen fehlt der eigenthümliche Geruch der Stramoniumblätter, sie lassen sich äusserlich auch leicht von ihnen unterscheiden, wenn sie in ganzem Zustande vorliegen. Carthamus selenioïdes hat weit gezähnte, federartig geäderte, lanzettförmige Blätter. Diejenigen von Xanthium strumarium sind gestielt, eiherzförmig, gekerbt, dreinervig, wellig und rauh, mit rundem, rauhen Stiel, der so lang ist, wie das Blatt. Schwieriger wird die Unterscheidung natürlich, wenn nur Blattfragmente oder gepulverte Blätter vorliegen. Doch gegelingt dieselbe mittelst des Mikroskopes, wenn man sich folgende Thatsachen vor Augen hält. Die Blätter von Carthamus selenioïdes unterscheiden sich von Stramoniumblättern durch die Grösse der Epidermiszellen, deren grade Wandungen und deutliche Streifung, ferner durch die Grösse der vielzelligen Schutzhaare, die aber keine warzigen Ausbuchtungen zeigen. Auch die Drüsenhaare sind grösser als bei Stramonium. Besonders auffällig bei Carth. selen. ist das vollständige Fehlen von sternförmigen Krystalldrusen und das seltene Vorkommen von Krystallen überhaupt, dagegen finden sich bei C. sel. wohl ausgebildete Secretbehälter. — Bei den Blättern von Xanthium strumarium fallen unter dem Mikroskop folgende Untercheidungsmerkmale besonders auf: Sie enthalten Cystolithen, haben kleine Nebenhaare und kleine Epidermiszellen und enthalten keine Calciumoxalatkrystalle.

Herba Hyoscyami. Anlehnend an die Methode, welche das D. A.-B. IV für die Alkaloïdbestimmung bei Extractum Hyoscyami vorschreibt, haben sich Caesar u. Loretz[2]) auch eingehender mit der Alkaloïdbestimmung des Bilsenkrautes selbst befasst und geben nach Ausführung einer grösseren Reihe von Versuchen der nachstehenden von G. Fromme ausgearbeiteten Prüfungsmethode den Vorzug: 7 g Pulv. Fol. Hyosc. mittelfein werden mit 70 g Aether und 7 g Kalkmilch (1 : 10) $^1/_2$ Stunde bei öfterem Durchschütteln macerirt, dann 50 g (= 5 g Folia) rasch abfiltrirt, Filtrat auf etwa $^1/_4$ des Volums im Wasserbade eingedampft mit Aether in einen Schütteltrichter gespült und mit

1) Pharm. Journ. 1901, Nr. 1603; d. Pharm. Ztg. 1901, 294.
2) Caesar u. Loretz, Halle; Geschäftsbericht 1901 Sept.

50 cc 1/100 Normalsäure ausgeschüttelt, nach dem Absetzen der letzteren diese abgelassen und filtrirt, der Aetherauszug dann noch zweimal mit je 5 cc Wasser ausgeschüttelt und dieses dem ersten sauren Filtrat zugefügt. Nach sorgfältigem Auswaschen des Filters werden die vereinigten Filtrate in einer farblosen Flasche mit einer 1 cm hohen Schicht Aether und 5 Tropfen Jodeosin-Lösung versetzt und mit 1/100 Normallauge zurücktitrirt. 1 cc 1/100 Normalsäure = 0,00289 g Alkaloïd. Ausser mit Kalkmilch (1 Calc. oxydat., 9 Aqua), welche bei der maassanalytischen Bestimmung die höchsten und gleichmässigsten Zahlen lieferte, wurden zu den Versuchen noch 10%ige Natronlauge und Sodalösung (1+2) herangezogen, aber nicht geeignet befunden, weil beide Basen offenbar eine Zersetzung der Alkaloïde herbeiführten und deshalb unsichere und niedrigere Zahlen ergaben. Diese Versuche erbrachten auch den weiteren Beweis, dass es absolut gleichgiltig ist, ob Chloroformäther oder reiner Aether verwendet wird; letzterer verdient aber entschieden den Vorzug, weil er sich bei den Ausschüttelungen glatter abscheidet. Die Resultate, die Caesar u. Loretz bei der Alkaloïdbestimmung in vorstehender Weise bei diesjährigen besten ausgesuchten Sorten erhielten sind folgende: 1901er reine Blattwaare von nichtblühenden Pflanzen 2,625% in trockener Droge. 1901er reine Blattwaare von blühenden Pflanzen 2,687% in trockener Droge. 1901er reine Blüthenspitzen (cum Florib.) 2,019% in trockener Droge. Eine vom Auslande aus angebotene Partie Folia Hyoscyami von auf den ersten Blick täuschendem, schönfarbigem Aussehen erwies sich nach der Bestimmung durch C. Mez als die Blätter der Komposite *Xanthium strumarium*, eine Verwechselung, resp. Verfälschung, die Caesar u. Loretz bei dem Artikel bisher noch nicht beobachtet haben.

Alkaloïde von Hyoscyamus muticus und Datura Stramonium ägyptischer Herkunft. Bei der Unsersuchung von in Aegypten gewachsenen Pflanzen von Hyoscyamus muticus erhielten Dunstan und Brown[1]) aus den Samen 0,87%, aus den Stengeln und Blättern 0,59% Hoscyamin. Ferner enthält Datura Stramonium aus der ägyptischen Wüste bis zu 0,35% Hyoscyamin, welches nicht von anderen Atropa-Alkaloïden begleitet ist.

Ueber neue Alkaloïde des Tabaks berichteten A. Pictet und A. Rotschy[2]). Bisher war aus dem Tabak immer nur das eine Alkaloïd Nicotin erhalten, während sonst die alkaloïdführenden Pflanzen in der Regel mehrere, oft zahlreiche Alkaloïde zu enthalten pflegen. Bei der Verarbeitung grosser Mengen von concentrirten Tabakslaugen aus einer grossen Cigarrenfabrik konnten die Verf. vier verschiedene Alkaloïde isoliren: Nicotin, Nicoteïn, Nicotimin und Nicotellin, welche im Verhältniss etwa von 1000:20:5:1 in den Laugen enthalten waren. *Nicoteïn* $C_{10}H_{12}N_2$ bildet eine farblose, wasserhelle Flüssigkeit, die bei 266—267°

1) Chem. Ztg. 1900, 1139. 2) Ber. d. D. chem. Ges. 1901, 696.

siedet und am Lichte sich dunkler färbt. Das Nikotein ist gleich dem Nicotin $C_{10}H_{14}N_2$ eine zweisäurige Base, es besitzt einen von dem des Nicotins sehr verschiedenen, zugleich an Petersilie und Pyrrol erinnernden nicht unangenehmen Geruch und ist mit Wasser und den üblichen organischen Lösungsmitteln in allen Verhältnissen mischbar. — *Nicotellin* $C_{10}H_8N_2$ wird durch Umkrystallisiren aus warmem Weingeist oder aus kochendem Wasser in kleiner, blendend weisser prismatischer Nadeln erhalten. Es schmilzt bei 147—148° und siedet wenig über 300° unzersetzt. Das Chlorhydrat desselben ist krystallinisch, in kaltem Wasser leicht, in Alkohol weniger, in Aether nicht löslich. — *Nicotimin* $C_{10}H_{14}N_2$ ist eine farblose Flüssigkeit, die zwischen 250 und 255° unzersetzt siedet. Es ist isomer mit dem Nikotin und ebenso mit dem von Pinner dargestellten Metanikotin. Das Nicotimin ist mit kaltem Wasser, sowie mit den üblichen organischen Lösungsmitteln mischbar und mit Wasserdämpfen leicht flüchtig. Die wässerige Lösung reagirt stark alkalisch.

Neue Methode zur Bestimmung des Nicotins im Tabak und in den wässerigen Auszügen der Tabakblätter; von Julius Tóth[1]) Von dem an der Luft oder über Aetzkalk getrockneten Tabak, der darauf gemahlen oder in einem eisernen Mörser zu feinem Pulver zerstossen wurde, werden 6 g in eine Porcellanschaale von 200—300 cc Inhalt gegeben und hierauf mit 10 cc 20 %iger Natronlauge gut zusammengerieben. Alsdann wird mittels eines kleinen Metalllöffels und in kleinen Portionen unter fortwährendem Rühren soviel gebrannter Gips hinzugefügt, dass die ganze, Masse, wenn sie mit einem Pistill leise drückt, zu Pulver zerfällt. Mit einem Löffel wird das Pulver nun in einen dickwandigen, 25 cc hohen Glascylinder von 5 cm Durchmesser gebracht. Die an der Schaale haften gebliebenen Reste des Pulvers werden mit Gips nachgespült. Die ganze Masse wird mit 100 cc einer Mischung aus Aether und Petroläther übergossen, der Cylinder mit einem Kork verschlossen und 50 mal derart geschüttelt, dass die Einwirkung des Aethergemisches wenigstens eine Stunde dauert. Hiernach hebt man 25 cc der klaren Aetherlösung in einen 300 bis 400 cc fassenden Glaskolben ab, setzt 40–50 cc Wasser und einen Tropfen Jodeosinlösung hinzu, versetzt mit $^n/_{10}$-Säure im Ueberschuss und titrirt mit $^n/_{10}$-Lauge zurück. Die Methode ist genau und verlässlich. Die minimalen Mengen von Ammoniak sind ohne Einfluss auf die Ergebnisse. Die Ansicht Kellers, dass man das Ammoniak durch 1 Minute langes Lufteinblasen aus der ätherischen Lösung austreiben kann, ist irrig. Kellers Methode leidet an 2 Fehlern. Erstens hält die alkalische Lösung Nicotin zurück, welches durch die Aethermischung nicht extrahirt werden kann; zweitens erleidet man durch das Einblasen von Luft, wie Tóth nachweist, geringe Nikotinverluste.

Ueber die oxydirenden Bestandtheile und die Fermentation

---

1) Chem. Ztg. 1901, S. 610.

des deutschen Tabaks; von J. Behrens[1]). O. Loew kam in einer früheren Arbeit im Gegensatz zu der allgemein herrschenden Ansicht zu dem Ergebniss, dass nicht Bacterien, sondern gewisse Bestandtheile, oxydirende Enzyme, des Tabaksblattes selbst die Ursache der Selbsterwärmung und der für den Gebrauchszweck wesentlichen Veränderungen des Tabaks (Aroma und Farbe) bei der Fermentation seien. Loew fand in frischen Tabaksblättern allgemein eine Oxydase und eine Peroxydase, indem der Saft derselben direct Guajactinctur bläute und, nachdem er diese Eigenschaften durch Erhitzen auf 65—66° C. verloren hatte, noch immer eine mit Wasserstoffsuperoxyd versetzte Guajakharzlösung bläute, Guajacol oxydirte. Die letztere Eigenschaft verlor der Saft erst durch Erhitzen auf über 87°. Die letztere Temperatur wäre also die Tötungstemperatur für die Peroxydase, eine solche von 70° für die Oxydase. Im dachreifen Tabak fand Loew selbst schon diese Fähigkeit nicht immer an. Während Florida-Tabak die Reaction der Oxydase noch im dachreifen Zustand gab und erst im fermentirten verloren hatte, in diesem aber noch immer die Peroxydase-Reaction gab, erwies sich dachreifer Konnektikut-Tabak schon vollständig frei von Oxydase und fermentirter sogar fast frei von Peroxydase. Verfasser hat nun nach Loews Methoden den deutschen Tabak etwas näher untersucht und kam dabei zu folgenden Ergebnissen. Die sogenannten Oxydasen und Peroxydasen des deutschen Tabaks verhalten sich gegenüber Wärme und Alkohol sowie bei der Dachreife und Fermentation ganz verschieden von den entsprechenden Bestandtheilen der von Loew untersuchten amerikanischen Tabake. Eine Oxydase kann unmöglich das Agens bei der Fermentation des deutschen Tabaks sein, da sie bereits während des Trocknens am Dach verschwindet. Die oxydirenden Bestandtheile deutschen Tabaks sind wirkungslos gegenüber Nicotin, das dagegen von gewissen Erdbacterien als Stickstoffquelle gut verwendet wird. Auch in einem Tabak von nur 25 % Wassergehalt ist noch eine Organismenentwickelung möglich. Die drei letzten Sätze machen die ursächliche Betheiligung von Mikroorganismen irgendwelcher Art an der Fermentation des deutschen Tabaks zweifellos. Eine Durchlöcherung der Blätter, eine Zerstörung der Consistenz, wie Loew sie bei Bacteriengärung für unvermeidlich hält, findet dabei aber keineswegs statt.

Herstellung von nicotinfreiem Tabak und von Tabak mit vermindertem Nicotingehalt. Die Tabakblätter werden in einer wässerigen Lösung von Wasserstoffsuperoxyd, mit oder ohne Zusatz von Ammoniaklösung oder anderen alkalischen Flüssigkeiten, so lange macerirt, bis das Nicotin vollkommen oder bis auf ein verlangtes Minimum in Oxynicotin und in Nicotinsäure übergeführt ist, worauf der Tabak unmittelbar oder nach Auswässerung bezw.

1) Centrbl. f. Bact. u. Pars. 1901, II. Abt., B. VII, S. 1.

Auspressung getrocknet wird. D. R.-P. 117744. Joh. Seekamp & Co., Bremen[1]).

Entnicotinisirung des Tabaks und Oxydation der Tabakharze. Der Tabak wird in ganzen Bündeln oder lose, versehen mit einer Anode aus Kohle, in den Anodenraum im mittleren Theil einer elektrischen Zelle, welcher durch Thondiaphragmen links und rechts von den Kathodenräumen getrennt ist, gebracht. Der positive Strom wird durch den Tabak unter Vermittelung eines Elektrolyten, aus einer Säure, Alkali- oder Salzlösung bestehend, durch die Thondiaphragmen zu den Kathodenräumen geführt, in welchem Metallplatten die negativen Polplatten bilden. D. R.-P. 116939. R. Liebig, Bremen[2]).

Das Vorkommen von Paraffinen im Tabaksblatt ist durch T. E. Thorpe und J. Holmes[3]) festgestellt worden. Die Verfasser haben im Petroleumätherextract des Tabakblattes die Gegenwart zweier Paraffine entdeckt, nämlich des Hentriakontans, $C_{31}H_{64}$, vom Schmelzpunkt 67,8—68,5° und des Heptakosans, $C_{27}H_{56}$, vom Schmelzpunkt 59,3—59,8°, in einer Menge von mehr als 1 pro Mille. Die Verfasser sind der Meinung, dass die schneeweisse Substanz von atlasartigem Glanz vom Schmelzpunkt 63,0°, welche von Kissling aus dem Kentuckytabak extrahirt worden ist, und die er für unreinen Mellissinsäuremelissylester hielt, sowie die Substanz von ähnlichem Aussehen, die von Kissling unter den Bestandtheilen des Tabakrauches gefunden wurde, vom Schmelzpunkt 64,5°, und welche ein Kohlenwasserstoff sein sollte, in Wirklichkeit dieselben Producte und identisch mit dem Gemisch der beiden Paraffine, dem Heptakosan und Hentriakontan Krafft's, sind, welche die Verfasser in allen von ihnen untersuchten amerikanischen Tabaken aufgefunden haben[3]).

Das Vorkommen von Solanin in den Tabaksamen wurde von G. Albo auf Grund mikrochemischer Untersuchung für wahrscheinlich gehalten, J. Starke[4]) hat dagegen das Solanin nicht nachweisen können, sondern nur die Anwesenheit von Nikotin constatirt.

Ternstroemiaceae.

Beiträge zur physiologischen Kenntniss der Theepflanze; von U. Suzuki[5]). Die Untersuchungen des Verf. haben zu folgenden Ergebnissen geführt: 1. Die Samen der Theepflanze enthalten ursprünglich kein Theïn, auch geben die Proteïde der Samen kein Theïn bei der Einwirkung von Salzsäure. Daher kann die Bildung des Theïns während der Keimung nicht einer blossen Ab-

---

1) Chem. Ztg. 1901, S. 251. 2) Chem. Ztg. 1901, S. 207.
3) Chem. Ztg. 1901, Nr. 55; d. Pharm. Ztg. 1901, 562.
4) Bull. Acad. roy. Belg. 1901, 379; Chem. Centralbl. 1901, II 812.
5) Bull. Coll. Agric. Tokyo Imp. Univ. 1901, S. 289; durch Chem. Rep. 1901, S. 276.

spaltung desselben von den Proteïden zugeschrieben werden, sondern muss von einer weitgehenden Umwandlung der Producte eines Metabolismus abhängen. 2. Licht scheint keinen directen Einfluss auf die Bildung des Theïns zu haben, denn sowohl etiolirte Sprösslinge, als auch im Tageslicht gewachsene enthalten Theïn beinahe in denselben Mengen. 3. Die Kotyledonen von Keimlingen enthalten ebenfalls etwas Theïn, wenn auch sehr wenig. 4. Stengel und Wurzeln enthalten in mässiger Menge Thein, obgleich der Procentgehalt beträchtlich niedriger ist als in den Blättern. 5. Die Blätter enthalten den grössten Betrag an Theïn, seine Menge ist fast proportional der Entwickelung der Blätter. 6. Es wurde keine wesentliche Zunahme an Theïn bei Anwendung von Natriumnitrat bemerkt, was auch sehr wahrscheinlich macht, dass Theïn nicht wie Asparagin ein synthetisches Product ist, sondern ein katabolytisches. 7. Die Rinde des Stammes von der Theepflanze enthält nur zweifelhafte Spuren von Theïn. Die ruhenden Knospen sind mittelmässig reich daran.

Ueber die Localisirung des Theïns in den Theeblättern; von U. Suzuki[1]). Um den Sitz des Theïns in den Theeblättern festzustellen, eignete sich folgendes Verfahren am besten: Wenn ein Blattschnitt in eine 0,5 %ige Theïnlösung gelegt wurde, zeigten die Zellen des Schwamm- und Pallissadengewebes sehr deutlich die Bildung von Proteosomen. Dies erschien dem Verf. um so seltsamer, da der Koffeïngehalt der frischen Blätter sicherlich mehr als 0,5 % beträgt, und so müsste die Bildung von Proteosomen in den frischen Blättern ohne jede Anwendung von Koffein stattfinden. Da indessen in den Epidermiszellen, welche bei anderen Pflanzen oft sehr reich an abgelagertem activen Eiweiss sind, keine Proteosomen beobachtet wurden bei der Einwirkung von 0,5 %iger Koffeïnlösung, so bleibt keine andere Schlussfolgerung als die, dass diese Zellen actives Eiweiss enthalten und gleichzeitig auch alles Theïn der Blätter. Eine weitere Prüfung mit Tannin bewies die Richtigkeit dieser Schlussfolgerung. Ein Blattschnitt wurde 2 Tage lang in einer etwa 3,4 %igen Tanninlösung liegen gelassen. Hierbei entstand in den Epidermiszellen ein voluminöser Niederschlag, der aus winzig kleinen Kügelchen bestand, während die anderen Gewebe des Blattes nur eine schwache Trübung zeigten. Um zu beweisen, dass dieser Niederschlag aus Theïntannat bestand, wurde stark verdünntes Ammoniak angewendet, welches dasselbe sogleich löste. Dies giebt einen Weg zur leichten Unterscheidung des Niederschlages von winzig kleinen Proteosomen welch letztere durch Absorption von Ammoniak fest werden und sich überhaupt nicht darin lösen. Es kann somit kein Zweifel darüber bestehen, dass das Theïn in den Theeblättern in der Epidermis abgelagert ist.

---

1) Bull. Coll. Agric. Tokyo Imp. Univ. 1901, 297; durch Chem. Rep. 1901, S. 277.

Umbelliferae.

Holländischer Kümmel lässt nach dem letzten Berichte von Schimmel & Co.[1]) seit einigen Jahren einen Rückgang im Oelgehalt erkennen. Es soll diese Erscheinung im Zusammenhange stehen mit der seit einiger Zeit immer mehr um sich greifenden Düngung der Felder mit Chilisalpeter. Eine derartige Beobachtung ist schon deshalb sehr interessant und auch weiterhin zu verfolgen, da in erster Linie die holländischen Fructus Carvi zur Deckung des Bedarfes an in Deutschland gebrauchtem Kümmel herangezogen werden und bezüglich des Oelgehaltes (ca. 5,5 %) den deutschen Kümmel (ca. 4—5 %) übertrafen und nur den bei Christiania und Tromsö cultivirten Kümmel (ca. 6,1—6,4 %) nachstanden.

Zur Unterscheidung von Fructus Petroselini und Fructus Apii (von Petroselinum sativum und Apium graveolens) kann, wenn es sich um ganze Früchte handelt, zunächst deren äussere Beschaffenheit herangezogen werden. Wie C. Rundquist[2]) näher ausführt, findet man bei sorgfältigem Vergleich, dass die Spaltfrüchte des Petroselinum grösser sind als die des Apium; die Länge der getrockneten Petersilienfrüchte vom Stiele bis zum Griffelfuss beträgt 2 mm, beim Eppich wenig mehr als die Hälfte davon. Bei ersteren sind die Gesammtfrüchte mehr zusammengedrückt, so dass ihre Gestalt eiförmig erscheint, während man die Gesammtfrucht der Sellerie als rundlich-eiförmig bezeichnen muss. Der Durchmesser der Theilfrüchtchen beträgt bei Petroselinum 1 mm, bei Apium etwas mehr als $^1/_2$ mm. Im Querschnitt zeigt das Eiweiss der Theilfrucht bei Petroselinum ein Lupenbild in Gestalt eines rundlichen trapezoïdischen Fünfecks, dessen Basis die Fugenfläche mit einer Länge von 1 mm bildet. Auch der Querschnitt des Mericarps der Sellerie zeigt eine ähnliche Figur. Die Umkreislinie derselben ist jedoch schärfer markirt als bei den Petersilienfrüchten, weil die fadenförmigen Rippen schärfer entwickelt sind als bei letzteren, bei welchen dieselben mehr abgerundete Form haben. Die zwischen den hellgefärbten Rippen liegenden breiten Furchen sind bei Petroselinum von grüngrauer, bei Apium von mehr bräunlicher Farbe. Bei Petroselinum sind die vier auf der Aussenseite befindlichen, in der Mitte etwas convexen Furchen mit je einem Oelgang versehen, auf der Berührungsseite mit zweien, bei Apium entsprechen der Convexität jeder Furche 2—3 Oelstriemen, und auf der Fugenseite sind sie meist vierstriemig. Im Querschnitte bei letzterem liegen die Oelcanäle zu 2—3 neben einander, selten vereinigt, auf der Karpophorseite sind sie jedoch zuweilen paarweise verschmolzen. Als Unterscheidungsmerkmal könnte auch das oben sitzende Stempelpolster erwähnt werden; bei Apium graveolens ist der Griffelfuss

1) Schimmel u. Co. Leipzig, Bericht Oktob. 1901, S. 31.
2) Südd. Ap.-Ztg. 1901, Nr. 57; d. Pharm. Ztg. 1901, 630.

wenig gewölbt, bei Petroselinum sativum dagegen kegelförmig. Bei der getrockneten Droge sind die Griffel allerdings meist abgefallen. In gepulvertem Zustande dürften beide Früchte mikroskopisch sich nur schwer unterscheiden lassen; ebenso hat Rundqvist kein mikrochemisches Unterscheidungsmerkmal gefunden.

Verfälschungen von Asa foetida wurden von verschiedener Seite mitgetheilt. G. Frerichs[1]) beobachtete eine Verfälschung mit erbsen- bis bohnengrossen Kalkspatkrystallen, deren Menge etwa 70% betrug. Mineralische Beimischungen in einer Menge von 13,2%, welche im wesentlichen aus krystallisirtem Calciumcarbonat neben Magnesiumcarbonat und Calciumsulfat wurden von F. Zernik[2]) constatirt. Mittheilungen über bereits früher beobachtete ähnliche Verfälschungen machten auch E. Schaer[3]) und K. Dieterich[4]) sowie W. Brandes[5]). Auch Caesar u. Loretz[6]) berichteten, dass der grösste Theil der diesjährigen Zufuhr an Asa foetida aus minderwerthigen stark mit Kalkspat vermischten Qualitäten besteht, deren Aschengehalt zwischen 50 und 80% schwankt.

Die Forderung des D. A.-B. IV hinsichtlich des Maximal-Aschengehalts von 10% ist nach Caesar u. Loretz bei einer reinen *Asa foetida* in Mandeln resp. Körnern leicht zu erfüllen und ergiebt ausgesuchte Waare durchschnittlich nur einen Aschegehalt von ca. 3%; dagegen haben Caesar u. Loretz schon seit Jahren keine Asa foetida in Masse mehr beobachtet, aus welcher sich selbst nach vorgenommener Auswahl der besten Stücke eine mit nur 10% veraschende Waare herstellen liesse. Auch die feinsten Partien abgesiebter Asa foetida in Mandeln ergaben als niedrigsten Procentsatz 12—15% Asche, erst nach wirklicher Elegirung der besten Mandeln und Entfernung der denselben mechanisch noch anhaftenden Steintheile lässt sich eine vorschriftsmässige Pharmakopöe-Waare erzielen. Einen Widerspruch fanden Caesar u. Loretz auch in den Forderungen, welche seitens des D. A.-B. IV hinsichlich der in Alkohol löslichen Antheile gestellt werden, im Vergleich zum Aschengehalt. Das D. A.-B. IV verlangt nur 50% in Alkohol lösliche Bestandtheile bei 10% Asche, während eine mit 15% veraschende Waare schon über 60% in Alkohol lösliche Bestandtheile ergab, also in letzterer Hinsicht schon sehr gut, hinsichtlich des Aschegehalts aber den Forderungen des D. A.-B. IV durchaus nicht entspräche. Ausgesuchte Asa foetida in Lacrymis mit ca. 3% Asche ist bis zu 76% in Alkohol löslich.

Eine Beschreibung des *anatomischen Baues der Wurzel von Ferula Asa foetida* veröffentlichte A. Goris[7]).

M. Leroux[8]) hat zwei Thapsia-Arten, *Thapsia decussata und Thapsia garganica*, vergleichsweise untersucht. Thapsia

---

1) Apoth. Ztg. 1901, 21. 2) ebenda 41. 3) ebenda 50. 4) ebenda 38. 5) ebenda 41. 6) Caesar u. Loretz Geschäftsbericht 1901, Sept. 7) Journ. de Pharm. et de Chim 1901, Nr. 12, Pharm. Ztg. 1901, 562, Abbildg. 8) Repert. de Pharm. 1900, 490.

decussata findet man in Afrika, in Marokko, in Spanien, an den Küsten des mittelländischen Meeres. Sie wird gewöhnlich für eine Varietät der Th. garganica gehalten, unterscheidet sich aber sehr wesentlich von derselben. Th. garganica kommt fast ausschliesslich in den höher gelegenen Gegenden vor und wird in den Küstendistricten nur sehr selten angetroffen, während Th. decussata fast nur in der Nähe der Meeresküste gefunden wird. Die Blättchen von Th. garganica sind länglich schmal, glatt und kahl, Th. decussata hat breitere, kurze und beiderseits mehr oder weniger behaarte Blättchen; die Blätter sind weniger lang als bei Th. garganica. Die Samen beider Arten sind einander sehr ähnlich, auch zeigen die Wurzeln nur geringe Unterschiede. Die Blätter von Th. garganica rufen auf der Haut Reizerscheinungen (Röthung) hervor, eine Wirkung, welche die Blätter der anderen Art nicht zeigen. In der Wurzelrinde von beiden Arten ist ein Harz enthalten, welches sich durch Alkohol oder Benzin extrahiren lässt.

Xanthoxylaceae.

Gresshoff[1]) untersuchte *zwei Farbrinden aus Deutsch-Ostafrika*, nämlich die Rinde von *Oehna alboserrata* Engl. und diejenige von *Fagara spec.* Der wässerige Auszug der gelben Oehna-Rinde enthält viel Gerbsäure, doch nur wenig Farbstoff. Alkaloïde (Berberin) sind in der Rinde nicht enthalten. Der Farbstoff lässt sich durch Ausziehen der gepulverten Rinde mit verdünnter Kali- oder Natronlauge und Ausfällen durch Salzsäure gewinnen. Er kann auch durch Extraction der vorher mit Wasser erschöpften Rinde mit Alkolhol und Abdestilliren des Lösungsmittels erhalten werden. Durch Lösen in Eisessig und Wiederausfällen mit Wasser wird der Farbstoff gereinigt. Er bildet ein orangegelbes, in Alkohol, Amylalkohol, Aether und Essigsäure leicht lösliches Harz, das kein Glykosid und keinen Stickstoff enthält. Er gehört in die Klasse der Phlobaphen-Farbstoffe und ist durch Oxydation der Gerbsäure in der Rinde entstanden. Die Elementaranalyse ergab für den Farbstoff die Formel $C_{14}H_{11}O_4$ bezw. $C_{14}H_{13}O_5$, je nachdem er mittelst Natronlauge oder Alkohol gewonnen worden war. — Die gelbe Fagara-Rinde ist in chemischer Beziehung der Oehna-Rinde ähnlich; sie enthält weder ein Alkaloïd (Berberin) noch ein färbendes Glykosid (Rutin), sondern nur Gerbstoff und in der Borke den phlobaphenartigen Farbstoff. Man kann denselben durch Ausziehen der gepulverten Rinde mit stark verdünnter Ammoniakflüssigkeit und Ausfällen mit Essigsäure gewinnen, oder man kocht das Rindenpulver mit Wasser aus, trocknet, percolirt mit Weingeist, zieht den Weingeist ab und knetet den Rückstand mit warmem Wasser aus. Durch Petroleumäther wird endlich der Farbstoff von Fett befreit. Er stellt dann ein zusammenballendes hellbraunes Pulver vor von der

1) Notizbl. d. Königl. botan. Gartens und Museums zu Berlin 1900, S. 40.

Zusammensetzung $C_{30}H_{30}O_9$. Bei beiden Rinden ist es auff
dass sich die Gerbsäure nicht wie gewöhnlich in ein bra
sondern in ein gelbes Phlobaphen umgesetzt hat. In b
Fällen findet sich dieses nur im lockeren Parenchym der F
bei Oehna in einer dicken äusseren Kruste, bei Fagara me
Schichten, mit farbstofffreiem Gewebe abwechselnd.

Zingiberaceae.

Ueber Cardamomen aus den deutschen Colonien beric
Niederstadt[1]). Sie enthalten ein dem Malabar- und S
Cardamom nicht unähnliches Aroma. Die Früchte sind scl
flaschenförmig, unten etwas aufgetrieben, langhalsig, an der S
schnabelförmig erweitert. Die Farbe ist hell- bis dunkelb
die Länge 5 bis 6 cm, die Dicke durchschnittlich 1,5 cm. Die
Fächer der Frucht sind durch Scheidewände getrennt und
halten in Ballen vereinigt zahlreiche schwarzbraune, klebrige
genehm säuerlich schmeckende Samen. Die Samenschaale be
aus Oberhaut, Pigmentschicht, Querzellen-, Oel- und Pallisa
schicht. Nach Warburg ist die Droge identisch mit Amo
Clusii Smith mit Bastard Malegetta. Von anderer Seite wir
für Amomum angustifolium, früher Korasima Cardamom gen
gehalten. Die Samen geben 1 1/2 % ätherisches Oel, wäh
Malabarsamen 4 % Oel geben. Das Oel der Kamerunsamen
abweichenden Geruch, der an Lorbeeröl erinnert, aber bedeu
feiner ist. Dieses Oel kann niemals das der anderen Cardan
verdrängen, es hat aber schätzenswerthe Eigenschaften für
fümerie- und Seifenfabrikation. Nach Haensel sind die Analy
zahlen folgende:

	Malabar-Cardamom	Kamerun-Cardamom
Spec. Gewicht . . .	0,9338	0,9071
Polarisation.	+26	—23,5
Refractometerzahl +25° C.	54,1	62,5
Brechungsindex . .	1,4672	1,4675
Jodzahl	123,7	152,1

1 Vol. Malabar-Cardamomöl löst sich noch nicht in 45
60 %igen Alkohols, 1 Vol. Kamerun-Cardomomöl löst sich n
nicht völlig klar in 250 Vol. 60 %igen Alkohols.

Ingwer in Nikaragua; von H. E. Loew[2]). Nach langjähri
Versuchen hat Verf. gefunden, dass es bei der Cultur von Ing
dieser besser 20—24 Monate in der Erde verbleibt und nicht n
ein Jahr, wie es in vielen Handbüchern heisst. Die Aufbereitu
und das Abstrotzen der Epidermis hebt den Werth um 50
Die frisch gegrabene Wurzel wird in Wasser gut abgespült u
dann sorgfältig mit einem grossen Federmesser oder kleinen Ra

1) Chem.-Ztg. 1901, 924. 2) Tropenpfl. 1901, S. 139.

messer durch Abschaben von der Epidermis befreit. Die Wurzeln müssen immer in reinem Wasser liegen und Stück für Stück herausgenommen werden. Nach dem Schaben sind sie sofort wieder in Wasser zu legen und über Nacht darin liegen zu lassen. Am nächsten Morgen nimmt man die Wurzel heraus, breitet sie auf Hürden aus und stellt sie zum Trocknen in den Schatten. Auf diese Weise erhält man ein rein weisses und wohlriechendes Product. Geschälter Ingwer bekommt, wenn er der Sonne ausgesetzt wird, eine hässliche Farbe, und das Präpariren in warmem oder gar heissem Wasser bringt braune und sogar fast schwarze Farbe hervor. Geschälte Wurzeln trocknen innerhalb 10—14 Tagen, während ungeschälte Waare selbst in der Sonne erst in 4—6 Wochen trocken genug ist, um ohne Furcht vor Schimmel verpackt werden zu können.

B. Arzneischatz des Thierreiches.

Ueber Cochenilleculturen in Mexiko. Der landwirthschaftliche Sachverständige der deutschen Gesandtschaft in Buenos Aires, welcher die Vanille- und Cochenilleculturen in Vera-Cruz besuchte, berichtete über letztere folgendes: Zeigt sich schon bei der Vanillecultur in Mexiko ein Rückgang, so ist derselbe bei der Cochenilleproduction dieses Landes noch viel bedeutender. Und doch bildete diese in früheren Jahren den Reichthum des Staates Oaxaca und einen nicht geringen Theil des Reichthums von ganz Mexiko. Wurden doch zu Humboldts Zeiten bei einer Gesammtausfuhr im Werthe von 22 Millionen Pesos für 2,4 Millionen Pesos Cochenille oder „Grana“ wie ihr marktfähiger Zustand genannt wird, aus Mexiko ausgeführt. Die Einführung dieser Cultur auf den kanadischen Inseln und besonders später die Erfindung der Anilinfarben hat sie fast vollständig vernichtet. Jetzt wird nur noch in der Gegend von Ocotlan und Ejutla wenig Cochenille erzeugt, die ausschliesslich im Lande selbst zum Färben gebraucht wird. Immerhin ist es interessant, einige dieser „Lausgärten“ zu besuchen und ihre Cultur kennen zu lernen. Sie wird nur von kleinen Landwirthen, Indianern oder Mestizen, in kleinen, neben ihren Häusern befindlichen Gärten betrieben. Die ganz kleinen unter ihnen befassen sich meist nur mit der Aufzucht der Brut, die sie dann an die etwas grösseren Landwirthe zu 50 Cts pro Pfd. (= 2 Mk. p. kg) verkaufen, wenn diese nicht selbst genug Brut gezogen haben. Es scheint, dass dafür eine etwas andere, weniger Stacheln tragende Cactusart benutzt wird, als zur Zucht der zur Cochenillegewinnung selbst verwendeten Läuse. Jene Art wird auch enger gepflanzt. Um die Blätter vor dem Abspülen durch den Regen zu schützen, werden diese nur etwa 1 m hohen Cactusstauden mit einem dichten Dach von Maisblättern oder Gras bedeckt. Die dort gezogenen befruchteten Weibchen werden dann in den

etwas grösseren Gärtchen auf Kactusstanden gesetzt, über denen zur Bedeckung ein hohes Gerüst mit Blättern und Stroh errichtet ist, so dass ein Mensch bequem darunter gehen kann. Das Aussetzen der Weibchen erfolgt in tenatillos, kleinen Geflechten aus Palmenblättern, die mit Kaktus- oder Agavestacheln an die Kaktuspflanze angeheftet werden. Kriechen dann die Jungen aus dem Mutterleibe, so verlassen sie bald die mit einer Oeffnung versehenen tenatillos, um sich schnell über die benachbarten Kaktusstücke zu verbreiten. Die von ihren Jungen befreiten Mutterläuse sterben bald ab, und ihre hohl gewordenen Leiber liefern die sogenannte Zacadilla oder schwarze Cochenille, die gesondert in den Handel kommt. In drei Monaten sind die jungen Thiere, die allmählich die ganze Fläche der Kaktusstöcke mit ihrem weissen Flaum bedeckt haben, reif. Sie werden nun abgekehrt und entweder durch Ersticken in Haufen, durch Erhitzen auf eisernen Blechen, oder was am häufigsten zu geschehen scheint, durch Eintauchen in kochendes Wasser getötet und dann an der Sonne getrocknet. Die einmal besetzt gewesenen Kaktusstöcke werden abgeschlagen, da sie nicht ein zweites Mal benutzt werden können. Das scheint eigentlich merkwürdig, da sie von ihrem Nährstoff anscheinend garnichts durch die Läuse eingebüsst haben, auch keine Verletzungen mit dem blossen Auge zeigen, so dass sich die Thiere wohl darauf beschränken müssen, mit ihrem feinen Rüssel nur den Saft dem Stammstück des Kaktus zu entziehen. Die alten Kaktuspflanzen lässt man nach Beseitigung der gebrauchten Stammstücke noch zweimal weitere Stammstücke zur Besetzung mit Läusen treiben. Nach drei Jahren werden sie jedoch ganz vernichtet, und es werden mittelst Einsetzen von Stammstücken neue Pflanzen getrieben, die aber erst nach 2 bis 3 Jahren besetzungsfähig sind. Nur wenn der Boden gut umgepflügt und stark gedüngt wurde, sind sie schon nach einem Jahre zur Aufnahme von Läusen geeignet. Die Cochenillezucht erfordert im Gegensatz zur Vanillezucht viel Kleinarbeit. Die Dächer müssen stundenweise abgenommen werden, um der Sonne den Zutritt zu gestatten, die Pflanzen müssen von schädlichen Insecten befreit werden, besonders von einer Raupe, die die Läuse anzufressen scheint, da sie, wenn sie aufgestochen wird, auch einen rothen Saft wie die Läuse zeigt. Die meiste Arbeit macht das Umsetzen der tenatillos, die fast jeden Tag auf ein neues Stammstück gespiesst werden müssen, damit die auskriechenden Läuschen von Anfang an genug Raum und Nahrung finden. Auch vor den Räubereien der Hühner müssen die Lausgärten durch dauernde Bewachung geschützt werden, da für diese die wohlgenährten Läuse sehr gesuchte Leckerbissen sind. Die Arbeit in den Lausgärten ist meist reine Familienbeschäftigung, bei der keine fremden Arbeiter mithelfen [1]).

Ueber die *Werthbestimmung der Canthariden* sprach Karl

1) Apoth. Ztg. 1901, 264.

Dieterich[1]), gelegentlich der Versammlung Deutscher Naturforscher und Aerzte in Hamburg. Er hatte sowohl grüne, wie auch braune (chinesische) Canthariden im Anschluss an die Prüfungsvorschrift des D. A.-B. IV. nach Baudin untersucht und gleichzeitig auch Wasser und Asche der ganzen und gepulverten Käfer bestimmt. Auf Grund seiner Untersuchungen kam er zu der Ueberzeugung, dass das D. A.-B. IV den Cantharidingehalt mit 0,8 % verhältnissmässig zu hoch angenommen habe; derselbe muss auf 0,6 % am besten herabgesetzt werden. Für den Aschengehalt können, den meisten Handelssorten entsprechend, 6 % als äusserste Grenze gelten (anstatt 8 %). Die Handelswaare kommt hauptsächlich aus Russland und Ungarn, spanische Canthariden kommen so gut wie garnicht mehr vor. Bei der Untersuchung nach der Baudin'schen Methode empfiehlt Dieterich das Filtriren der Chloroformlösung vorsichtig durch Pressen des Filters mit dem Finger zu unterstützen, um die 52 g Lösung zu erhalten. Ferner ist das Trocknen mit Vorsicht zu bewerkstelligen, weil das Cantharidin mit Wasserdämpfen flüchtig ist und schon bei 100 ° zu sublimiren beginnt. Um das freie Cantharidin zu bestimmen, wurde einfach der Säurezusatz weggelassen. In der Asche sämmtlicher Canthariden konnte Kupfer nachgewiesen werden. Dieterich empfiehlt die chinesischen Käfer ins Arzneibuch aufzunehmen, da dieselben bedeutend besser sind. Das aus diesen nach der Baudinschen Methode gewonnene Cantharidin war ein sehr schönes, reines krystallinisches Präparat, während die grünen Käfer ein unreines, theilweise amorphes Cantharidin lieferten. Auch ist die Ausbeute bedeutend besser, wie sich aus folgenden Grenzwerthen ergiebt:

	Grüne Canthariden:			Braune Canthariden:		
Asche von ganzen Käfern:	5,05	bis	6,02 %	3,98	bis	5,01 %
Asche von gepulverten Käfern:	5,23	„	7,47 „	4,16	„	5,10 „
Freies Cantharidin:	0,28	„	0,56 „	0,67	„	1,01 „
Gebundenes Cantharidin:	0,03	„	0,30 „	0,136	„	0,95 „
Gesammt-Cantharidin:	0,38	„	0,85 „	0,73	„	1,92 „
Wasser in ganzen:	10,06	„	15,94 „	10,42	„	12,54 „
Wasser in gepulverten Käfern:	7,06	„	15,05 „	7,53	„	11,64 „

Britische Canthariden. In England erregte besonderes Aufsehen das Auftreten von spanischen Fliegen (Cantharis oder Lytta vesicatoria) in grosser Anzahl bei Colchester, da Canthariden sich bisher nur sehr selten in England zeigten. Im Jahre 1837 wurden sie in Essex, Luffolk und Hampshire beobachtet, 1875 bei Colchester und vor kürzerer Zeit in Cambridgeshire gesammelt. Ein Landmann, dem die Käfer durch ihr glänzendes Aussehen auffielen, entdeckte sie bei ihrem letzten Auftreten besonders auf Eschen, die ihres Laubes vollständig beraubt waren; dass sie in auffallend grosser Menge vorhanden waren, zeigte die sich über eine grosse Fläche erstreckende Verwüstung der Vegetation.

1) Apoth. Ztg. 1901, S. 687.

Leider wurde es versäumt, die Thiere für medicinische Zwecke zu sammeln [1]).

Das Chinon, das wirksame Princip des Giftes von Iulus terrestris; von Béhal und Phisalin [2]). Nach den Untersuchungen der Verfasser enthält das Gift von Iulus terrestris, einem Tausendfüssler, welches dieser durch Hautdrüsen absondert, ein Chinon, höchstwahrscheinlich Benzochinon. Vermuthlich dient das Chinon dem Thier des durchdringenden Geruches wegen als Vertheidigungsmittel.

---

1) The Chem. and Drugg. 1901, Sept. 7.
2) Compt. rend. 131, 1004—7.

II. Pharmaceutische Chemie.

A. Allgemeiner Theil.

Die analytischen Methoden des neuen Deutschen Arzneibuches; von Düsterbehn[1]).

Die neuen Prüfungsvorschriften des D. A.-B. IV; von G. Fromme[2]).

Erklärung der technischen Prüfungsmethoden des Deutschen Arzneibuches IV; von Georg Heyl[3]). Der Verfasser hat die Prüfungsvorschriften des Arzneibuches mit eingehenden Erläuterungen in sehr übersichtlicher Weise in Tabellenform zusammengestellt. Da diese Tabellen die Arzneimittelprüfung dem praktischen Apotheker sehr erleichtern werden, machen wir darauf aufmerksam, dass Sonderabzüge der Arbeit von der Geschäftsstelle der Apothekerzeitung zum Preise von 0,60 Mk. zu beziehen sind.

Die neuen Prüfungsvorschriften des Deutschen Arzneibuches; von G. Frerichs[4]).

Die Prüfung der Arzneimittel nach der neuen schwedischen Pharmakopöe; von G. Frerichs[5]).

Ueber die massanalytischen Methoden des neuen Arzneibuches; von E. Laves[6]).

Phenolphthaleïn als Indicator bei den Sättigungsanalysen des D. A.-B. IV; von C. A. Jungclaussen[7]).

Weiteres über Normallaugen und Indicatoren in der Acidimetrie; von C. A. Jungclaussen[8]). Das Ergebniss der Untersuchungen des Verfassers über das Verhalten der verschiedenen Normallaugen gegen die vom D. A.-B. IV zum Einstellen vorgeschriebenen Indicatoren Phenolphthaleïn, Jodeosinund Haematoxylin sind kurz folgende:

---

1) Apoth. Ztg. 1901, 85, 111, 121, 131. 2) Apoth. Ztg. 1901, 14.
3) Apoth. Ztg. 1901, 908.
4) Vortrag, gehalten auf der Naturforscher-Versammlung zu Hamburg, 1901, Apoth. Ztg. 1901, 706. 5) Apoth. Ztg. 1901, 837.
6) Apoth. Ztg. 1901, 80. 7) Archiv d. Pharm. 1901, 353; Apoth. Ztg. 1901, 595. 8) Apoth. Ztg. 1901, 664.

1. Die Normalkalilauge kann für die Untersuchungen nach dem D. A.-B. IV ohne Fehler aus frischem oder zweckmässig aufbewahrten Kali caust. alcohole depurat. dargestellt werden. Dieselbe ist gegen Normalsalzsäure oder Normaloxalsäure mit Hilfe von Phenolphthaleïn in der Kälte einzustellen. Die so erhaltene Lauge erhält mehr oder weniger Carbonat, das bei den Prüfungen, zu denen die Lauge als solche —, Phenolphthaleïn als Indicator — in der Kälte zur Anwendung gelangt, nicht stört; einerlei, ob man von sauer nach alkalisch oder von alkalisch nach sauer titrirt, die Resultate fallen übereinstimmend aus, sofern ein weiterer Zusatz von Wasser vermieden wird. Bei der Bestimmung der Carbonate und Bicarbonate der Alkalien durch einen Resttiter muss die Flüssigkeit nach dem Verjagen der CO_2 bis zum Erkalten beiseite gestellt werden, und darf dann erst nach Zusatz von Phenolphthaleïn mit Lauge zurücktitrirt werden.

2. Die $^1/_{10}$ und $^1/_{100}$ Normalkalilauge kann, sofern Jodeosin als Indicator dient, und nur von sauer nach alkalisch mit ihnen titrirt wird, durch Verdünnen der vorstehend beschriebenen Normalkalilauge dargestellt werden. Sie fallen jedoch der richtig dargestellten $^1/_{10}$ und $^1/_{100}$ Normalsalzsäure gegenüber zu stark aus, müssen also durch entsprechende Verdünnung auf diese eingestellt werden, oder es muss für sie der Correctionscoefficient diesen gegenüber bestimmt werden.

3. Wird Haematoxylin als Indicator benutzt, also bei der Bestimmung der Chinaalkaloïde, so ist die Normalkalilauge zuvor durch Behandeln mit Aetzbaryt völlig von Carbonat zu befreien. Nur mit einer karbonatfreien Normallauge lassen sich bei Gegenwart von Haematoxylin befriedigende Resultate erzielen.

Ueber einheitliche Titersubstanzen; von Julius Wagner[1]. Nach Verf. muss man nicht nur auf die Reinheit der zu verwendenden Titersubstanzen, sondern auch auf den Verlauf der Reactionen bei ihrer Anwendung achten. Die Reactionen verlaufen bei der Titriranalyse nämlich nicht immer so typisch, wie es die chemischen Gleichungen anzeigen, sondern es treten oft unangenehme Nebenreactionen ein. So entsteht bei der Einwirkung von Chromaten auf angesäuerte Jodkaliumlösung 1 % mehr als die berechnete Menge Jod. Verf. begründet dies durch eine katalytische Beeinflussung der sonst nicht in Betracht kommenden Reaction zwischen dem Luftsauerstoff und Jodwasserstoff durch Chromsäure. Wie nothwendig es ist, die Ausgangsmaterialien in eingehendster Weise auf ihre Verwendbarkeit zu prüfen, zeigt Verf. an dem Beispiel des Eisens. R. Fresenius stellte das Eisen als einen Idealstoff für die chemische Titerstellung hin; es wurde jedoch von Friedrich und, unabhängig von diesem, vom Verf. festgestellt, dass man bei dem Vergleich von Blumendraht und elektrolytischem Eisen verschiedene Mengen von Permanganat verbraucht, und zwar verbraucht ersterer $1^1/_2$ % mehr. Es handelt

1) Ztschr. f. angew, Chem. 1901, S. 1029.

sich hierbei nicht nur um einen relativen, sondern um einen absoluten Mehrverbrauch, wie man durch den Vergleich von Tetroxalat und jodometrisch constatiren kann. Verf. erklärt diese Erscheinung dadurch, dass das Eisen einen Theil des beigemengten Kohlenstoffs carbidartig enthalte und infolgedessen mit Säuren Kohlenwasserstoffe entweichen lässt, die ebenfalls Permanganat verbrauchen. Es ist ein Fehler, eine Titersubstanz gewichtsanalytisch zu prüfen, da sie im Gebrauch doch zu maassanalytischen Zwecken dienen soll. Um zu untersuchen, ob ein Stoff zur Titerstellung überhaupt geeignet ist, ist es zweckmässig, ihn mit einem anderen ähnlich wirkenden Körper zu vergleichen, z. B. Jodate mit Bromaten, verschiedene Säuren unter sich. Noch besser ist ein weiterer Vergleich mit solchen Titersubstanzen, die auf zweierlei Art nach zwei Richtungen hin geprüft werden können, wie z. B. Kaliumtetroxalat, das alkalimetrisch und oxydimetrisch, sowie Kaliumbijodat, das alkalimetrisch und jodometrisch zu bestimmen ist.

Als Titersubstanzen empfiehlt Verf.:

Natriumkarbonat für acidimetrische Zwecke
Natriumtetroxalat, Kaliumbijodat } für alkalimetrische Zwecke
Kaliumtetroxalat, Natriumoxalat } für oxydimetrische Zwecke,
Kaliumbromat, Kaliumbijodat } für jodometrische Zwecke,
Kaliumchlorid, Natriumchlorid } für die Analyse mit Silberlösung.

Grundlagen und Indicatoren der Sättigungsanalyse; von Otto Schmatolla [1]).

Ueber den Gebrauch einiger Indicatoren bei künstlicher Beleuchtung; von A. Kufferath [2]). Verf. hat durch Versuche festgestellt, wie sich die zu Ammoniaktitrationen, z. B. zu Kjehldahlschen Stickstoffbestimmungen, geeigneten Indicatoren: Methylorange, Fluoresceïn, Kochenille, Korallin, p-Nitrophenol, Alizaringrün B., Resazurin und Luteol bei künstlicher Beleuchtung in Bezug auf ihre Empfindlichkeit verhalten. Als Lichtquellen dienten eine elektrische Glühlampe von 16, eine Auerlampe von 13,5 und eine Fahrrad-Acetylenlampe von 12 bis 12,5 Kerzenstärken. Er fand, dass das Acetylenlicht bei denjenigen Indicatoren Empfehlung verdient, welche zwischen zweierlei Farben umschlagen, also Methylorange, Kochenille, Korallin, Alizaringrün B und Resazurin, dass hingegen die Wahl der Lichtquelle von untergeordneter Bedeutung ist, wenn der Umschlag in anderer Weise erfolgt, wie bei p-Nitrophenol und Luteol von farblos zu hellgelb und bei Fluoresceïn von hellgelb zu gelbgrüner Fluorescenz.

Ein Entwurf zur einheitlichen Werthbestimmung chemischer

1) Pharm. Ztg. 1901, 440. 2) Ztschr. f. angew. Chem. 1901, S. 916.

Desinfectionsmittel mit besonderer Berücksichtigung der neueren Theorien der Lösungen; von Theod. Paul[1]). Der vorliegende Entwurf soll ein Beitrag zu der auf der 72. Versammlung deutscher Naturforscher und Aerzte zu Aachen angeregten Erteilung ärztlicher Gutachten über neu erfundene Heilmittel sein.

Zur einheitlichen Werthbestimmung chemischer Desinfectionsmittel; von Theod. Paul[2]).

Der mikrochemische Nachweis von Alkalien und Säuren kann nach Emich[3]) durch mit Lakmus gefärbte Seidenfäden leicht und sicher geführt werden. Mittelst eines einzelnen Coconfadens sollen noch Bruchtheile von Milliontel Milligramm Säure oder Alkali nachweisbar sein.

Die Benutzung des specifischen Gewichtes beim Verdünnen und Einengen von Flüssigkeiten; von G. Bulnheim[4]).

Ueber eine neue Methode zur Erzielung von Krystallen aus schwer krystallisirenden Stoffen berichtete A. Rumpler[5]). Es handelt sich um solche Körper, welche in Wasser löslich, aber in Alkohol nicht löslich sind. Dieselben werden in Wasser gelöst, dann wird die Lösung mit soviel Alkohol versetzt, dass eine Trübung entsteht, die durch Zusatz einiger Tropfen Wasser zum Verschwinden gebracht wird. Die klare Lösung stellt man in einen mit gebranntem Kalk beschickten Exsiccator. Der Kalk entzieht der Lösung das in derselben enthaltene Wasser, wodurch letztere immer reicher an Alkohol wird. In dem Maasse, wie das geschieht, muss sich der gelöste Körper ausscheiden. Wegen der Langsamkeit des Processes findet die Ausscheidung in krystallinischer Form statt, sobald der betreffende Körper überhaupt krystallisationsfähig ist. In der Weise erhielt der Verfasser Leimpepton, Eiweisspepton und Arabinsäure in krystallinischer Form.

Beobachtungen über activirende Einwirkungen von reducirenden Substanzen sowie von colloïdalen Metallen auf gewisse Oxydationsmittel; von E. Schaer[6]).

Apparate.

Reagensglas-Ständer. Die Firma Warmbrunn, Quilitz & Co. zu Berlin bringt nach Angaben von Petri gefertigte neuartige Reagensglas-Ständer in den Handel. Dieselben sind aus Metall gefertigt, haben einen schweren eisernen Fuss und die Reagensgläser stecken in Ringen. Ausserdem sind dieselben nur für eine Reihe von Reagensgläsern eingerichtet, was die Beobachtung der auftretenden Färbungen oder Niederschläge längere Zeit hindurch bequem zu beobachten gestattet[7]).

Reagirglasgestelle nach Walter Schacht[8]). Diese neue, gesetzlich geschützte Anordnung an Reagirglasgestellen hat den Zweck, bei Ausführung

1) Apoth. Ztg. 1901, 259.
2) Apoth. Ztg. 1901, 882. 3) Ztschr. f. angew. Chem. 1901, Nr. 27.
4) Apoth. Ztg. 1901, 822. 5) Ber. d. D. chem. Ges. 1900, 3473.
6) Vortrag gehalten auf der Naturforscherversammlung zu Hamburg 1901.
7) Chem. Ztg. 1900, 1019, Abbldg. 8) Ztschr. f. angew. Chemie 1901, Nr. 32.

einer grösereren Anzahl von Parallelversuchen den Ueberblick über die Gläser zu erleichtern und Verwechslungen zu vermeiden. Zu diesem Zwecke sind die zur Aufnahme der Reagirgläser bestimmten Oeffnungen, in einer runden Platte angeordnet, deren Quadranten von einander durch verschiedene Färbung des Holzes unterscheidbar gemacht sind. Da ausserdem die Oeffnungen in verschiedenen Kreisen belegen sind, so wird der Ueberblick über die Gläser, die man bei Parallelversuchen nach ihrer Zusammengehörigkeit vertheilt, erleichtert und Verwechslungen vorgebeugt. Die Oeffnungen sind verschieden weit, die neuen Gestelle sind sehr stabil, so dass auf diesen die Reagirgläser sehr gut infolge der zweckmässigen Anordnung aufbewahrt werden. Der sehr praktische Apparat ist durch die Firma Max Kaehler & Martini in Berlin zu beziehen.

Ein einfacher Reagensglasständer nach Wilh. Szigeti[1]) besteht aus einem Brett, in welchem spiralförmig gewundene Drähte befestigt sind. Dieser Ständer hat den Vortheil, dass man die Proberöhrchen beim Waschen nicht auf besonderen Stäbchen, die an den bisherigen Ständern waren, abtropfen lassen muss, sondern in der Spirale selbst, indem man sie umgekehrt hineinlegt.

Heizkörbchen für Reagensgläser nach C. Liebermann. Der einfache kleine Apparat hat den Zweck, bei Arbeiten in Reagensgläsern den Inhalt einer grösseren Anzahl derselben gleichzeitig ohne besondere Aufsicht längere Zeit erhitzen zu können. Der Apparat besteht aus einem abgestumpften Kegel aus Eisenblech, dessen unterer, schmälerer Theil durch ein Drahtnetz abgeschlossen ist. Zum Einsetzen der Reagensgläser ist im Innern des erweiterten oberen Theiles ein wellenförmig gebogenes Eisenblechband angenietet. Der ganze Apparat wird in den Ring eines gewöhnlichen Stativs eingesetzt. Das Erhitzen geschieht durch einen beliebigen, seitwärts angeschobenen Brenner. Infolge der günstigen Wärmevertheilung durch die Seitenwände bezw. das Drahtnetz, an denen die Reagensgläser anliegen, ist die Erwärmung so gleichmässig, dass selbst bei halbgefüllten Reagensgläsern ein verhältnissmässig sehr ruhiges Sieden stattfindet. Bei geeignet regulirter Flamme dient der obere Theil des Reagensglases als Kühler, so dass man Stunden lang ohne Aufsicht erhitzen kann. Nimmt man weite Reagensgläser, so kann man auch etwas grössere Operationen, z. B. Färbeversuche, sehr bequem in 6—8 Reagensgläsern neben einander durchführen. Der Apparat wird von der Firma Max Kaehler & Martini in Berlin W. fabricirt[2]).

Ein Reagensglas zur Beobachtung von Zonenreactionen nach R. C. Robinson[3]) besteht aus einem unten offenen Reagensglas, welches durch eine aufwärts gebogene Kapillare mit dem Eingusstrichter verbunden ist. Die eine Hälfte des Reagensglases ist unten schwarz, die andere weiss hinterlegt. Durch die Capillare wird eine bequeme Unterschichtung einer Flüssigkeit mit einer schwereren ermöglicht.

Ein schnell kochendes Becherglas mit hochgezogenen Boden für chemisch-technische usw. Zwecke bringt die Glasbläserei von Robert Müller in Essen in den Handel. Dadurch, dass der Boden nicht wie üblich flach, sondern hochgezogen ist, wird dem Becherglas die Spannung genommen; es springt daher nur sehr selten. Ferner hat es den grossen Vortheil, dass durch den hochgezogenen Boden die Wärme mit circulirt und dadurch die Flüssigkeit viel rascher zum Kochen kommt. Auch ist die Wandstärke doppelt so dick als bei gewöhnlichen Bechergläsern, wodurch ein leichtes Zerbrechen ausgeschlossen ist. Das Glas ist als Gebrauchsmuster geschützt[4]).

Ein Becherglas mit Glasrost zum Kochen von Deckgläsern in ätzenden oder sauren Waschflüssigkeiten hat A. Hinterberger construirt. Der Glasrost gestattet ein bequemes Herausnehmen der Gläser und trägt überdies zur Vermeidung des Stossens der Flüssigkeit bei[5]).

---

1) Chem. Ztg. 1901. 2) Chem. Ztg. 1901, Nr. 65.
3) Merck's Rep. 1901, 118. 4) Pharm. Ztg. 1901, 739, Abbldg.
5) Pharm. Ztg. 1901, 896 Abbldg.

Filtrirtrichter mit gebogenem Rohr, wie sie unter der Bezeichnung Filterheber schon früher gebräuchlich waren, wurden durch Szamatólski[1]) wieder in Erinnerung gebracht. Es sind dies einfache Trichter, deren ziemlich langes enges Abfallrohr zu einer einfachen Schleife gebogen ist. Letztere hat den Zweck, das tropfenweise ankommende Filtrat zu einer zusammenhängenden Flüssigkeitsmenge zu vereinigen, welche nach dem Passiren der Schleife als zusammenhängender Faden nach unten strömend über sich eine saugende Wirkung ausübt.

Einhängeanalysentrichter. Ohne Filtrirgestelle lassen sich analytische Filtrationen mit den neuen Einhängeanalysentrichtern ausführen. Dieselben lassen sich vermittelst hakenförmiger Fortsätze in der Ein- oder Mehrzahl direct an bezw. in Bechergläser einhängen, und zwar so, dass die vorschriftsmässige Lage der Trichterröhre an der Becherwandung vorgesehen ist. Die Apparate sind gesetzlich geschützt. Der Alleinvertrieb geschieht durch Paul Funke in Berlin Nr. 4, Chausseestrasse 2 d[2]).

Trichterhalter. Um Trichter ohne Benutzung eines Gestelles direct am Becherglase festhalten zu können, hat O. Haase eine kleine Vorrichtung erdacht, welche durch Gebrauchsmuster geschützt ist. Die Vorrichtung besteht aus einer in Haken- und Oesenform gebogenen Klammer. Zu beziehen ist der Apparat in zwei Grössen von Max Kähler & Martini zu Berlin W.[3])

Eine Filtrirvorrichtung, welche gestattet, das Filtrat antheilweise zu entnehmen, z. B., damit das erste concentrirte Filtrat von den Waschwässern leicht getrennt werden kann, fertigt die Firma Max Kähler & Martini[4]) zu Berlin W. Das Ablassen des Filtrates erfolgt durch einen am unteren Ende des Apparates befindlichen Hahn; ein Rohrstutzen am oberen Ende erlaubt Anschluss an die Saugpumpe; der Trichter wird mittelst eines Kautschukstopfens aufgesetzt.

Filtrirapparate mit automatischem Aufguss zum Auswaschen von Niederschlägen etc. wurden von V. Rodt[5]), und R. Fieber[6]) sowie von J. Winklhöfer[7]) beschrieben.

Zur Filtration und gleichzeitigen Abmessung steriler Flüssigkeiten hat L. Lutz[8]) einen einfachen Apparat construirt.

Gehärtetes Filtrirpapier erhält man nach einer Notiz in l'Union pharm., indem man das Papier einmal in concentrirte Salpetersäure (1,423 spec. Gew.) eintaucht, dann sofort sehr gut auswäscht und trocknet. Es handelt sich also weniger um gehärtetes, als um nitrirtes Filtrirpapier. Dasselbe soll von seiner Filtrirfähigkeit nicht das Geringste einbüssen, dagegen aber ganz bedeutend an Widerstandsfähigkeit gewonnen haben.

Wasserbad mit constantem Niveau ohne Wasserleitung. Dieser Apparat besteht aus einer Sturzflasche, welche mit Hilfe eines Stativs direkt in das Niveaurohr des Wasserbades oder Trockenschrankes eingehängt wird. Der Haupttheil besteht aus einem kleinen, etwa 15 cm langen Glasröhrchen, welches mittelst eines Gummistopfens auf den Hals eines Rundkolbens von beliebiger Grösse aufgesetzt und dann in das Niveau eingeführt wird. Dieses kleine Röhrchen ist durch eine Scheidewand in zwei Röhrchen getheilt, von denen das eine etwa 1 cm vom Ende entfernt eine seitliche Oeffnung hat, während das andere grade durchgeht. Sobald nun durch Verdampfen des Wassers das Niveau sinkt, wird die Oeffnung frei, und es dringt Luft durch dieselbe in den Kolben, während durch das andere Röhrchen ein gleiches Quantum Wasser ausfliesst. Sobald die Oeffnung verschlossen ist, hört der Zufluss auf, und der Apparat tritt erst wieder in Thätigkeit, wenn das zu-

---

1) D. Mech.-Ztg. 1901, Nr. 9. 2) Pharm. Ztg. 1901, 322. Abbldg.
3) Chem. Ztg. 1901, 987. 4) Chem. Ztg. 1901, 1008.
5) Chem. Ztg. 1901, Nr. 8; Pharm. Ztg. 1901, 118. Abbldg.
6) Chem. Ztg. 1901, Nr. 13; Pharm. Ztg. 1901, 205. Abbldg.
7) Chem. Ztg. 1901, Nr. 59; Pharm. Ztg. 1901, 739. Abbldg.
8) Bull. des sciences pharm. 1901, Nr. 4; Pharm. Ztg. 1901, 388, Abbldg.

gelaufene Wasser wieder verdampft ist. Ein Versagen der Vorrichtung ist unmöglich, da das längere Ende als Heber wirkt und stets den Zufluss einleitet. Dieser kleine Apparat dürfte sich besonders da empfehlen, wo man Wasserleitung nicht direct zur Hand oder nicht so viel Raum zur Verfügung hat, um ähnliche, aber bedeutend grössere Apparate aufzustellen. Dass bei Benutzung desselben das Abflussrohr des Wasserbades verschlossen werden muss, z. B. durch ein Stück Gummischlauch mit Quetschhahn, bedarf wohl kaum einer Erwähnung. Die Niveauröhre ist gesetzlich geschützt und von der Firma C. Gerhardt, Marquart's Lager chemischer Utensilien in Bonn am Rhein, zu beziehen [1]).

Ein elektrisch geheiztes Wasserbad mit constantem Niveau wird durch die Firma Prometheus G. m. b. H. in Frankfurt a. M. in den Handel gebracht.

Einen *umlegbaren, sogen. Gelenkbrenner*, welcher das Erhitzen sehr niedrig stehender Gefässe ermöglicht hat H. Kunz-Krause [2]) construirt.

Ein sehr einfacher und deshalb practischer und billiger *Bunsenbrenner* wird auf Veranlassung von H. Thoms [3]) von der Firma Gebr. Müncke Berlin NW Karlstrasse fabricirt.

Gasbrenner für 1 und 3 Flammen mit Wechselhahn nach F. Stolle [4]). Dieser neue, sehr practische Brenner vereinigt einen einflammigen und einen dreiflammigen Bunsenbrenner in einem Modell. Durch einfache Hahndrehung kann aus dem Einbrenner ein Dreibrenner hergestellt werden, wobei letzterer sich beim Verlöschen des Einbrenners selbstthätig entzündet. Umgekehrt kann auf dieselbe Weise aus dem Dreibrenner ein Einbrenner entstehen. Der Brenner ist der Firma Dr. Peters & Rost in Berlin N., Chausseestrasse 3, gesetzlich geschützt.

Um beim Erhitzen auf Drahtnetzen den Verlust an Wärme durch seitliche Ausstrahlung zu verhindern hat H. Jollna [5]) einen *Hitzesammler* construirt, welcher aus einer halbkugeligen, aus Asbest gepressten Schaale besteht, in welche der Brenner durch ein Loch am Boden hineinragt. Die Ersparniss an Gas und ausserdem an Zeit beträgt etwa 25—30%.

Anwendung eines Platinbrenners zum Schreiben auf Glas. Wie T. Thunberg mittheilt, kann man mit einem weissglühenden Platinbrenner auf Glas ebenso gut wie mit einer guten Feder auf Papier schreiben. Wenn der Platinbrenner genügend heiss ist, bewegt er sich über das Glas ohne Widerstand und ohne Tendenz für eine bestimmte Richtung. Je nach der Temperatur des Platins und der Schnelligkeit, mit der man den Stift bewegt, bekommt man auf demselben Glase Linien von verschiedener Tiefe. Die schwächeren Linien erscheinen bei mikroskopischer Untersuchung sehr eben, die tieferen aber zeigen kleine Risse und Berstungen, die jedoch keine Neigung haben, sich fortzusetzen [6]).

Elektrisch heizbare Trockenschränke werden von der Firma Warmbrunn Quilitz & Co. in Berlin C. in den Handel gebracht.

Ein neuer Trockenschrank für constante Temperaturen über 100° C. Auf Anregung von Thoms hat die Firma Gust. Christ & Co. in Berlin einen Trockenschrank construirt, welcher ein Trocknen bei Temperaturen über 100° bei constant bleibender eingestellter Temperatur ermöglicht. Es wird diese Temperatur durch Verwendung von gespanntem Wasserdampf erreicht. Sie wird constant gehalten mittelst eines eisernen Thermoregulators mit Quecksilberfüllung, der die Gaszufuhr zum Brenner regelt. Der Bunsenbrenner ist mit einem Sicherheitsnetz versehen, um ein Zurückschlagen der Flamme zu verhindern.

Einen *Trockenschrank mit Wasserheizung und aufgesetztem Wasserbad* bringt die Firma Max Kaehler & Martini in Berlin in den Handel.

Ein sehr einfaches Stativ zum Anschrauben, welches sich an jedem Tisch

---

1) Pharm. Ztg. 1901, 296, Abbldg. 2) Pharm. Centralh. 1901, 448, Abbldg.
3) Apoth. Ztg. 1901, 747. 4) Chem. Centralbl. 1901, II; Nr. 1.
5) Ztschr. f. angew. Chem. 1901, Nr. 3. 6) D. Mech.-Ztg. 1901, Nr 13.

oder Regal sicher befestigen lässt, wurde durch L. E. Sayre[1]) construirt.

Ein Stativ, welches für verschiedene Zwecke, namentlich *zur Bestimmung des Schmelz- und Siedepunktes* verwendbar ist wurde von H. Kunz-Krause[2]) beschrieben.

Einen neuen *Apparat zur Bestimmung des Schmelzpunktes* hat H. Thoms[3]) beschrieben.

Verbesserter Schmelzpunktsbestimmungapparat. Ein von F. W. Streatfield und J. Davies[4]) vorgeschlagener Apparat zur Bestimmung des Schmelzpunktes besteht aus einem leichten kuppelförmigen Glasdeckel von solchem Durchmesser, dass er bequem auf dem Rande oder Flansch eines gewöhnlichen engen Becherglases aufsitzt. Der Deckel ist mit zwei engen Oeffnungen versehen, von denen die eine in der Mitte des Deckels für das Thermometer und die andere seitliche Oeffnung für einen Glasrührer bestimmt ist. Der Glasdeckel wird durch Hinaufschieben an dem festhängenden, eingespannten Thermometer in die Höhe gehoben, um das Schmelzröhrchen an diesem durch Befeuchten mit Schwefelsäure zu befestigen. Der Deckel bildet einen wirksamen Condensator für die Schwefelsäuredämpfe und schützt die Säure vor Luftfeuchtigkeit.

Einen Apparat *zur Bestimmung des Schmelzpunktes von Gelatine* hat N. Chercheffsky[5]) construirt. Derselbe kann auch zur Bestimmung des Schmelzpunktes von Wachsarten und Fetten dienen.

Ein neuer *Flüssigkeitsmessapparat* mit neuer Pipette, Bürette oder ähnlichem Messgeräth, mit automatischer Füllung und Einstellung sowie selbstthätiger Rückbeförderung der überschüssigen Flüssigkeitsmenge wurde von J. F. W. Meyer[6]) beschrieben.

Neue Bürettenform nach E. Thiele. Bei der neuen Bürette ist eine Vereinfachung des Verschlusses dadurch erzielt, dass an Stelle des Glashahnes ein in gewisser Beziehung nach dem Princip der bekannten pharmaceutischen Tropffläschchen construirter stopfenartiger Verschluss tritt. Das eigentliche Bürettenrohr ist am unteren Theile schwach verjüngt und besitzt hier eine seitliche Ausflussöffnung. Dieser untere Theil ist eingeschliffen in eine unten in eine Spitze endigende Verschlusshülse, welche an der einen Seite mit einer bis zur seitlichen Ausflussöffnung des Bürettenrohres reichenden, rillenartigen Ausweitung versehen ist. Sobald die Oeffnung des Bürettenrohres so eingestellt wird, dass sie sich über dieser rillenartigen Ausweitung befindet, erfolgt der Abfluss der Flüssigkeit, welcher dann durch einfache Drehung der etwas eingefetteten Verschlusshülse geregelt, resp. ganz unterbrochen werden kann. Diese Drehung lässt sich in verschiedener Weise ausführen. Entweder wird, wie bei den im Gebrauch befindlichen Büretten, das Bürettenrohr selbst mit den üblichen Klammern befestigt und die Verschlusshülse gedreht. Um ein Abfallen der letzteren zu verhüten, sind Bürettenrohr und Verschlusshülse mit kurzen Ansätzen versehen, welche durch ein Gummiband zusammengehalten werden. Einfacher noch kann man diese Befestigung durch ein über Hülse und Rohr gezogenes kurzes Stück dünnen Gummischlauches herstellen. In anderer, ebenso bequemer Weise lässt sich die den Ausfluss regulirende Drehung dadurch hervorrufen, dass man die Verschlusshülse durch eine Klammer feststellt und das eigentliche Bürettenrohr in der Verschlusshülse dreht. Der Zeigefinger wird dabei an den kurzen Ansatz des Rohres gelegt. Um bei dieser Anordnung dem Apparat bessere Stabilität zu verleihen, wird das Bürettenrohr zweckmässig durch einen Ring gestützt. Die Bürette wird von der Firma Franz Hugershoff in Leipzig in den Handel gebracht[7]).

---

1) Amer. Drugg. 1901, Nr. 2; Pharm. Ztg. 1901, 205. Abbldg.
2) Pharm. Centralh. 1901, 45. 3) Apoth. Ztg. 1901, 828. Abbldg.
4) Chem. News 1901, 83, 121; d. Chem. Ztg.
5) Chem. Ztg. 1901, Nr. 38; Pharm. Ztg. 1901, 542. Abbldg.
6) Apoth. Ztg. 1901, 335. Abbldg.
7) Pharm. C.-H. 1900, Nr. 52; Pharm. Ztg. 1901, 205. Abbldg.

Titrirapparat mit Rührwerk nach Thilmanny. Auf einem solid gearbeiteten Hohlkasten sind in einer Reihe 6 oder mehr Stativstäbe angeordnet, welche mittelst Kaehler'scher Halter die Büretten halten. Unter deren Ausflussöffnungen befinden sich ebenso viele Hohlglascylinder, welche in der der Mitte des Bodens nach innen emporgetriebene, mit der Höhe des Glases abschneidende Tuben haben, durch welche Metallachsen hindurchgreifen. Letztere erhalten ihren rotirenden Antrieb durch im Innern des Kastens angebrachte Schnurscheiben, über welche kreuzweise eine Schnur läuft, die ihrerseits durch Zahnradübersetzung von einem Motor, einer Turbine oder dergl. angetrieben wird. Auf die vierkantigen Achsenköpfe setzen sich lose eingepasst doppelarmige Metallhalter auf, welche wiederum mittelst Klemmschrauben die am unteren Ende schaufelartig abgeflachten Glasstabrührer halten. Wird der Apparat in Betrieb gesetzt, so rotiren sämmtliche Rührer um die innersten Hohlcylinder und zwar nur Glas in Glas. Es wird sehr energisch und doch ohne jegliches Spritzen aufgerührt, während man gleichzeitig aus den in die Mitte zwischen Rührer und äusserer Gefässwand eingestellten Büretten die Maassflüssigkeit zulaufen lässt. Sämmtliche Gefässe arbeiten unter denselben Bedingungen mit absolut übersichtlicher Gleichmässigkeit, und man kann so unbehindert mit Glasstäben u. s. w. Tupfproben entnehmen oder sonstige Maassnahmen vornehmen. Der Apparat wird von der Firma Max Kaehler & Martini, Berlin, hergestellt[1]).

Ein *Extractionsapparat*, welcher das Abdestilliren der Extractionsflüssigkeit nach beendeter Operation auf einfache Weise gestattet, wurde von A. Chatelan[2]) beschrieben. Der Apparat ist von der Firma Franz Hugershoff in Leipzig zu beziehen.

Einen *Soxhlet'schen Extractionsapparat* mit eingeschmolzenem Glassieb bringt die Firma Christ. Kob & Co in Stützerbach in Thür. in den Handel. Durch das Sieb soll eine bessere und schnellere Extraction erzielt werden[3]).

Einen *Apparat zur Extraction von Lösungen vermittelst specifisch leichterer Flüssigkeiten* hat C. A. Neufeld[4]) construirt. Der Apparat, welcher die Extraction einer grösseren Flüssigkeitsmenge bis zu 300 cc in in der Wärme vermittelst Extractionsmittel, welche specifisch leichter sind, als das Lösungsmittel der zu extrahirenden Substanz, ermöglicht. Derselbe besteht aus einem äusserem und einem inneren Glaskörper. Letzterer fasst ca. 300 cc und wird mit der zu extrahirenden Lösung beschickt. Eingeschmolzen ist in demselben ein Rohr, welches den Ablauf der auf der Oberfläche der Lösung sich ansammelnden Extractionsflüssigkeit ermöglicht. Ist der innere Glaskörper mit der zu extrahirenden Substanz beschickt, so wird derselbe durch einen Kork, in welchem sich ein Trichterrohr befindet, das wiederum an seinem unteren geschlossenen Ende einen Kranz feiner Oeffnungen trägt, verschlossen. Die durch den aufgesetzten Kühler verdichtete Extractionsflüssigkeit fällt nun in das Trichterrohr, verdrängt aus diesem allmählich die zu extrahirende Flüssigkeit und tritt durch die feinen Oeffnungen am unteren Ende, beladen mit der zu extrahirenden Substanz, aus. Schliesslich fliesst die an der Oberfläche der Lösung sich ansammelnde Extractionsflüssigkeit durch das eingeschmolzene Rohr ab. Der Apparat ist von der Firma Franz Hugershoff zu Leipzig zu beziehen.

Einen *Fettextractionsapparat*, bei welchem Kühler und Extractionsgefäss aus einem Stück bestehen, hat Gerwitz[5]) construirt. Durch die Verbindung beider Theile mit einander soll das Entweichen der Aetherdämpfe besser verhindert werden als es bei den alten Soxhlet'schen Apparaten der Fall ist.

Neuer Extractionsapparat; von Hugo Sinhold[6]). Bei dem vom Verfasser construirten Extractionsapparat ist das Soxhlet'sche Prinzip beibe-

---

1) Pharm. Ztg. 1901, 206. Abbildg. 2) Pharm. Centralh. 1901, 435. Abbildg. 3) Chem. Ztg. 1901, No. 35.
4) Ztschr. f. Unters. d. Nahr. u. Genussm. 1901, 70.
5) Pharm. Ztg. 1901, 472. Abbildg. 6) Apoth. Ztg. 1901, 383. Abbldg.

halten; die Neuerung besteht darin, dass Dampf- und Ablaufrohr mit einander verschmolzen und im Innern des Extractionsraumes eingeschliffen angebracht sind. Hierdurch wird der Apparat weniger zerbrechlich, Dampf- und Ablaufrohr sind leichter zu reinigen, und endlich leistet der Apparat unter gleichen Bedingungen etwa 1,6 mal so viel wie ein gleich grosser Soxhlet-Apparat. Bei letzterem wird nämlich durch Luftkühlung ein beträchtlicher Antheil des Extractionsmittels im Dampfrohr condensirt und tropft in den Kochkolben zurück, ohne seinen Zweck erfüllt zu haben. Bei der vorliegenden Construction ist hingegen das Dampfrohr, sobald der Apparat im Gange ist, beständig von Dämpfen oder heissen Lösungsmitteln umgeben, wodurch die Condensation bedeutend reduciert wird. Der geschützte Apparat ist von Franz Hugershoff, Leipzig, zu beziehen.

Ein neuer Extractionsapparat. Der aus einem Stück gearbeitete Extractionsapparat ermöglicht eine regelrechte Circulation der Extractionsmittel. Durch das in den Extractor eingeschmolzene Glassieb wird die Extractionsflüssigkeit gleichmässiger vertheilt als in den üblichen Extractionsapparaten. Gegenüber dem bekannten Soxhlet'schen Apparat wurde eine Zeitersparniss bis zu $^1/_2$ Stunde bei einer 3stündigen Extraction gemacht. Als Siedegefäss wird ein 200 cc Messkolben mit erweiterter Oeffnung benutzt. Der Apparat ist von Christ. Kob & Co. in Stützerbach in Th. zu beziehen [1]).

Einen einfachen *Chloroform-Extractionsapparat für Flüssigkeiten* hat Fr. Lentz [2]) beschrieben.

Zur *Trennung extrahirter fester Körper von den Extractionsflüssigkeiten*, wie Aether, Chloroform etc., hat O. Bisch [3]) eine Vorrichtung hergestellt, die aus einer Glasschaale besteht, an der mittels Schliffes ein Aufsatz angebracht werden kann, so dass der zusammengesetzte Apparat etwa wie eine Retorte aussieht. Das Rohr der Retorte kann mit einem Kühler versehen werden. Ein am Aufsatze angebrachter Tubus dient zum Nachfliessenlassen von Flüssigkeiten. Der Apparat ist von C. Desaga in Heidelberg zu beziehen.

Einfache Vorrichtung für Rückflusskühlung. Statt eines Liebig'schen Kühlers setzt P. Cazeneuve [4]) auf den Siedekolben mit Hilfe eines Korkes einen Trichter auf, in dessen oberem weiten Raum ein Fraktionskolben eingespannt ist, durch welchen kaltes Wasser circulirt, so dass sich an der Oberfläche des so gekühlten Gefässes die bei dem Kochen aufsteigenden Dämpfe condensiren und in den Trichter zurücklaufen. Bei schwerer flüchtigen Flüssigkeiten und bei kürzerer Erhitzung genügt es, in den Trichter einen Kolben, mit kaltem Wasser gefüllt, hineinzulegen. Bei Aether oder sonst sehr flüchtigen Lösungsmitteln setzt man auf den Siedekolben eine grosse Pipette auf und steckt durch einen Korken hindurch in deren obere Oeffnung ein Condensationsgefäss mit langem Hals, den man mit einer Bleischlange umwickelt. In diesem Schlangenrohr cirkulirt kaltes Wasser. Obenauf befindet sich noch ein Trichter, in welchem nochmals ein Fraktionskolben als Kühlgefäss angebracht ist.

Energie-Rückflusskühler. Der aus einem Stück gearbeitete Destillationsapparat besteht aus einem doppelwandigen Innenrohr, welches mit einem gläsernen Mantel, ähnlich wie die gebräuchlichen Kugelkühler, umgeben ist. Ein Vergleich des Apparates mit dem Liebig'schen Kühler ergab, dass der neue Kühler, vom Siedepunkt ab gerechnet, 1 Liter Wasser etwa $^1/_3$ schneller destillirt als der Liebig'sche Kühler. Die Destillation von Alkohol, Aether und anderen leicht siedenden Flüssigkeiten ist etwa in der Hälfte der Zeit, die bei einem gleich grossen Liebig'schen Kühler erforderlich ist, beendet. Auch die Menge des verbrauchten Kühlwassers ist etwa 25 % geringer als bei einem Liebig'schen Kühler. Besonders praktisch ist ferner die Handlich-

1) Apoth. Ztg. 1901, No. 38. Abbildg. 2) Chem. Ztg. 1901, No. 77; Pharm. Ztg. 1901, 829. Abbildg. 3) Chem. Ztg. 1901, 202.
4) Bull. Soc. Chim.; Chem. Ztg. 1901, Rep. 16.

keit des Apparates. Der neue Kühler ist der Firma Christ. Kob & Co. in Stützerbach i. Th. geschützt[1]).

Weitere Kühler für Destillation und Rückfluss wurden von Bennott Sons & Shears[2]) und von A. Landsiedl[3]) beschrieben.

Einen transportablen, sehr leistungsfähigen *Wasserdestillirapparat* bringt die Firma F. Blumhoffer Nachf. in Köln unter dem Namen „Parsimonia" in den Handel[4]).

Destillationsapparat ohne Helm. Für Destillationen in kleinem Maassstabe, auf Gasfeuerung oder dergl. hat sich der von J. P. Remington construirte Apparat als sehr praktisch erwiesen. Derselbe besteht aus Metall und lässt die entwickelten Dämpfe auf dem kürzesten Wege in einen weiten Kühler eintreten, welcher sieben grade Röhren einhüllt, die mit kaltem Wasser umspült werden. In diesen sieben Röhren condensirt sich der Dampf natürlich bei guter Kühlung sehr leicht, so dass man nur einen sehr kurzen Kühler braucht. Dieser lässt sich überdies sehr leicht reinigen, was bei den sonst üblichen metallenen Schlangenrohren bekanntlich nicht der Fall ist[5]).

Eine Modification des *Kipp'schen Apparates*, welche eine rationellere Ausnutzung der Säure gestattet, wurde von F. C. Thiele[6]) beschrieben.

Eine Verbesserung des *Küster'schen Schwefelwasserstoffapparates*, welcher zur continuirlichen Entwicklung von Schwefelwasserstoff in grösseren Mengen dient, wurde von G. Frerichs[7]) beschrieben.

Wasch- und Trockenapparat für Gase nach Ulrich. (D. R.-G.-M. No. 155572.) Der Apparat nimmt sehr wenig Platz auf dem Laboratoriumstisch ein und ist ausserordentlich bequem zu handhaben; durch die über einander angeordneten Theile wird ein leichtes und gutes Funktioniren des Apparates erzielt. Da die einzelnen Theile durch Schliff oder Pfropfen fest miteinander verbunden sind, fallen alle Gummischlauchverbindungen u. s. w. fort. Der Apparat ist jederzeit gebrauchsfertig, auch ist die Einrichtung getroffen, dass das oberste Schlussstück mit seitlich abgebogenem Rohr auch auf den unteren oder mittleren Einsatz passt, so dass man nach Belieben mit 2, 3 oder 4 Theilen arbeiten kann. Die Aufsätze sind unten flach und können einzeln auf den Tisch gestellt werden. Diese neuen Apparate werden von der Firma Alexander Küchler & Söhne in Ilmenau hergestellt[8]).

Verbesserung am Geissler'schen Kaliapparat nach J. Wetzel. Die Neuerung besteht darin, dass an den Zuleitungsröhren innerhalb der Absorptionsgefässe kleine bewegliche Glastrichter angebracht sind, welche eine geringe Verschiebung an den Zuleitungsröhren entlang erleiden können. Dieselben wirken derartig, dass sich immer erst 5 bis 10 Gasblasen unter dem Trichter sammeln, ehe sie in das nächste Absorptionsgefäss übergehen; dadurch ist das Gas gezwungen, eine wesentlich längere Zeit mit der Kalilauge in Berührung zu bleiben. Nach mit dem verbesserten Kaliapparat angestellten Versuchen ergiebt derselbe auch bei kürzerer Verbrennungsdauer gut stimmende Analysenzahlen. Zu beziehen ist der Apparat von der Firma Warmbrunn, Quilitz & Co. in Berlin C.[9]).

Ein vereinfachter Marsh'scher Apparat wurde von C. T. Tyrer in Vorschlag gebracht. Bei dem Apparat ist der sonst übliche doppelt durchbohrte Kork durch einen mit Sicherheitsrohr und Abflussrohr versehenen eingeschliffenen Glaskörper ersetzt, der so eingerichtet ist, dass der Wasserstoffstrom vorerst eine 10 %ige Bleiacetatlösung passiren muss, welche jede

---

1) Apoth. Ztg. 1901, 335. Abbildg. 2) Chem. and Drugg. 1901, No. 1096; Pharm. Ztg. 1901, 119. Abbildg. 3) Chem. Centralbl. 1901, I, 1023; Pharm. Ztg. 1901, 472. Abbild. 4) Pharm. Ztg. 1901, 121. Abbildg. 5) Amerm. Journ. of Pharm. 1901, No. 2; Pharm. Ztg. 1901, 296. Abbildg. 6) Chem. Ztg. 1901, No. 48; Pharm. Ztg. 1901, 571. Abbildg. 7) Arch. der Pharm. 1901, 118. 8) Pharm. Ztg. 1901, 974. Abbildg. 9) ebenda 472 Abbildg.

Spur etwa vorhandenen Schwefelwasserstoffs zurückhält. Darauf strömt das Glas durch ein Trockenrohr (mit Pottasche gefüllt) und erst dann in die sogenannte Reductionsröhre[1]).

Glasventil mit Gummidichtung zum Absperren von Flüssigkeiten nach K. Scholvien. Das Glasventil soll zum Absperren von Flüssigkeiten von beiden bezw. mehreren Seiten dienen, während Gase unbehindert hindurchstreichen können. Das Ventil besteht aus zwei nebeneinanderstehenden weiten Glasröhren, welche an ihren oberen Enden ausgezogen und mit einem dicken Gummischlauch verbunden sind. In diesen Röhren befinden sich zwei dünnwandige Glasschwimmer, welche an ihren oberen spitzen Theilen mit je einem Stück umgestülpten Gummischlauchs versehen sind. Die Anfertigung des Ventils wurde vom Glasbläser Kramer in Freiburg i. B. besorgt[2]).

Ein *Rückschlagsventil zur Verhinderung des Zurücksteigens von Wasser aus einer Saugpumpe* wurde von Leonhard Wacker[3]) beschrieben.

Rührwerk mit elektrischem Antrieb und Doppelwirkung nach A. Thilmanny. In einem säuredicht verschlossenen Kasten befindet sich ein kleiner Elektromotor, welcher mittelst Triebschnur seine Bewegung auf eine ebenfalls im Kasten montirte Axe überträgt. Letztere tritt mittelst Stopfbüchse durch den Kartondeckel und trägt eine runde eiserne Platte, auf welcher mittelst starker Federn das zu rührende Gefäss festgehalten wird. Parallel zu dieser Axe wird durch einen Halter an einem Stativstab eine zweite Vertikalaxe gehalten, welche mittelst Schnurscheiben die Bewegung der rotirenden Platte aufnimmt und auf einen beliebig einstellbaren Glasrührer überträgt. Letzterer rotirt infolge Kreuzriemens umgekehrt zur Platte und bewirkt hierdurch ein äusserst kräftiges Aufrühren in dem auf der Platte befindlichen Gefäss. Die eiserne Platte kann gleichzeitig durch eine untergeschobene Gasschlange geheizt werden, oder man kühlt andererseits durch eine zuerst auf die Platte gestellte Schaale mittelst Kältemischung die betreffende Substanz ab. Mittelst weiterer Stativklammern ist es ermöglicht. Tropftrichter u. s. w. anzubringen; ebenso kann man auch den Rührer durch einen dicht schliessenden Stopfen in den aufgesetzten Kolben führen. Der Apparat gelangt durch die Firma Max Kaehler & Martini, Berlin, in den Handel[4]).

Schüttelapparat nach J. Alfa[5]). Die zu schüttelnde Flasche wird in einen Drahtkorb gelegt, der einer Schaukel gleich beim Drehen eines Schwungrades mit Hülfe einer excentrisch angebrachten Stange bewegt wird. Als Betriebsmittel dient eine Rabe'sche Turbine. Bei einem Wasserdruck von 8 Atm. werden in einer Minute ungefähr 2,5 Liter Wasser verbraucht, um den Inhalt der Flasche 120 Mal in dieser Zeit kräftig hin und her zu schütteln. Für kleinere Mengen, z. B. eine Anzahl Reagensgläser, hat man nur nöthig, diese in ein Tuch zu wickeln bezw. ein entsprechend gearbeitetes Blechgefäss zu verwenden.

Verbesserter Exsiccator mit Luftrohr nach Edw. Dowzard. Um das lästige Hochspringen und Abgleiten des Deckels zu vermeiden, wenn man in den Exsiccator einen noch heissen Tiegel eingestellt hat, empfiehlt Verf. Exsiccatoren mit einem seitlichen Tubus, durch den ein beiderseits offenes Glasrohr die Communication mit der Aussenluft vermittelt. Das Glasrohr kann auch als Rührstab Verwendung finden[6]).

Einen Ofen zum Glühen der Niederschläge von phosphorsaurer Ammoniakmagnesia in Porzellangoochtiegeln hat Schaller[7]) angegeben. Die Konstruction des Ofens soll das Springen der Porzellantiegel verhindern und

1) Chem. and Drugg. 1901, No. 1104; d. Pharm. Ztg. 1901, S. 296.
2) Chem. Ztg. 1901, No. 37; Pharm. Ztg. 1901, 472. Abbildg.
3) Apoth. Ztg. 1901, 598. Abbildg. 4) Chem. Ztg. 1901, No. 11.
5) Ztschr. f. Unters. d. Nahrungsm. 1901, No. 6.
6) Chem. Centralbl. 1900, II, 24. 7) Zeitschr. f. angew. Chem. 1901, No. 32; Pharm. Ztg. 1901, 740. Abbildg.

dadurch die Verwendung der theuren Platingoochtiegel unnöthig machen. Die Einrichtung des Ofens ist folgende: Eine kreisförmige Platte aus feuerfestem Material (Chamotte) besitzt vier kreisförmige Ausschnitte. Ueber diesen stehen 4 Cylinder aus demselben Material, die oben mit nasenförmigen Ansätzen versehen und zur Aufnahme der Tiegel bestimmt sind. Die 4 Cylinder sind von einem grösseren umgeben, der an seinem unteren Rande einige Oeffnungen hat, oben aber mit einem Deckel verschlossen ist. Der äussere Cylinder ist schliesslich von einem Blechmantel umgeben, welcher oben einen Schornstein trägt. Unter den vier Oeffnungen der Platte stehen vier Bunsenbrenner, deren Flammen in die kleinen Cylinder hinein und an die Tiegel schlagen. Die heissen Verbrennungsgase entweichen durch die unten angebrachten Oeffnungen des äusseren Chamottecylinders und gelangen durch den Blechmantel in den Schornstein und nach aussen. Bei Benutzung des Ofens werden die mit dem Niederschlag beschickten Tiegel mit ganz kleiner Flamme angewärmt und nach dem Verdampfen der Feuchtigkeit 10 Minuten lang mit voller Flamme erhitzt. Hierauf lässt man sie im geschlossenen Ofen bis auf ungefähr 100° abkühlen und kann sie nun ohne Gefahr des Zerspringens herausnehmen. Ihre Vortheile vor den Platintiegeln bestehen darin, dass sie sich ohne grosse Kosten in wünschenswerther Zahl beschaffen lassen, so dass eine grosse Zahl von Niederschlägen in ununterbrochener Reihe abgesaugt werden kann. Ferner lassen sie sich ohne neue Beschickung mit Asbest zu einer grossen Anzahl von Bestimmungen verwenden: so lange nämlich, bis es zur Aufnahme neuer Niederschläge an Platz fehlt. Das Gewicht des Tiegels mit Inhalt der einen Bestimmung ist also gewöhnlich gleichzeitig die Tara für die folgende. Der Ofen ist von den Vereinigten Chamottefabriken in Markt-Redwitz (Bayern) hergestellt worden.

Einen *Platintiegel mit porösem Boden*, welcher an Stelle der bekannten Gooch-Tiegel verwendet werden kann, hat W. C. Heraeus auf Veranlassung von Neubauer hergestellt. Der Tiegel hat sich wie Enoch[1]) mittheilt für viele Bestimmungen sehr bewährt.

Porzellanbecher zum Auswaschen von Präparaten nach E. Amberg. Dieser Becher, welcher in seiner unteren Hälfte mit zahlreichen Löchern versehen ist, dient zum Auswaschen von mikroskopischen Präparaten. Er wird beim Gebrauch mit einem Kork verschlossen, mit dessen Hülfe er auf dem Wasser schwimmt. Bezugsquelle: Warmbrunn, Quilitz & Co. in Berlin C.

Ein neuer Schraubenquetschhahn nach W. v. Heygendorff. Der Schraubenquetschhahn kann 1. wie jeder Quetschhahn zum Absperren von Flüssigkeiten Anwendung finden, 2. aber einen sehr feinen und geregelten Zufluss der Flüssigkeit ermöglichen. Durch einen Fingerdruck auf die beiden äusseren Ansatzstücke kann ein reichliches Zufliessen der Titrationsflüssigkeit bewirkt werden, während die Benutzung der Schraube ein ruhiges, vollkommen geregeltes Zutropfen der Flüssigkeit ermöglicht. Der Quetschhahn ist ferner mit Vortheil zur Regulirung beim Dekantiren zu benutzen, indem man das längere Ende des Hebers mit einem Gummischlauch armirt, der mit dem Quetschhahn versehen ist. Als weiterer Vortheil des Hahnes ist hervorzuheben, dass die Schwerpunktslage desselben sich in der Mitte befindet, wodurch das lästige Verkrümmen der Gummischläuche vermieden wird. Der Quetschhahn ist von Franz Hugershoff, Leipzig, zu beziehen.

Dialysirapparat nach M. Siegfried[2]). Der Dialysirapparat besteht aus drei Glasgefässen, von denen die beiden äusseren die Form eines grösseren Handexsiccators haben, das mittelste die eines Ringes. Zwischen diesen Gefässen werden zwei Scheiben von Pergamentpapier, durch Gummiringe gedichtet, mittelst federnder Messingringe wasserdicht befestigt. Durch diese Pergamentscheiben wird der Inhalt des Glasringes, welcher zur Auf-

1) Pharm. Centralh. 1901, 588.
2) Pharm. Ztg. 1901, 120. Abbildg.

Aufnahme der zu dialysirenden Flüssigkeit dient, abgegrenzt. Die beiden äusseren Gefässe tragen je einen seitlichen und einen oberen Tubus. Die seitlichen Tuben communiciren durch rechtwinklig gebogene, durch einen kurzen Gummischlauch verbundene Glasröhren. Das mittlere Gefäss besitzt oben einen geräumigen Tubus, durch den ein Rührer eingeführt ist. Dieser Rührer wird durch eine Wasserturbine bewegt. Mit Hülfe eines in den oberen Tubus des in der Figur rechts gelegenen Gefässes aufgesetzten T-Rohres wird das aus der Turbine ausfliessende Wasser in den Apparat geleitet, während der Ueberfluss durch das nach unten gebogene Ende des T-Rohres nach aussen tritt. Durch die Verbindungsröhren gelangt das Wasser auch in das linke seitliche Gefäss, aus dem es durch eine in den oberen Tubus eingesetzte Röhre nach aussen fliesst. Die Vortheile des geschilderten Apparates bestehen 1. in der Vermeidung von Undichtigkeiten, wie sie bei Pergamentschläuchen leicht vorkommen; 2. in der Möglichkeit die zu dialysirende Flüssigkeit beständig zu beobachten; 3. in der guten Durchmischung der Flüssigkeit durch den Rührer, wodurch ein besonders rasches und gründliches Arbeiten des Apparates bedingt ist. Der Apparat ist der Firma Franz Hugershoff in Leipzig als Gebrauchsmuster geschützt.

Ein einfacher Sublimationsapparat, den sich Jeder leicht zusammenstellen kann, besteht nach C. Nicolaysen aus einem ca. 6 cm weiten Reagensrohr mit einem Korkstopfen, in welchem drei Bohrungen sind: durch die eine geht ein Thermometer, welches auch weggelassen werden kann, durch die andere ein offenes Glasrohr von ca. 30 cm Länge, und in der dritten ist ein engeres gewöhnliches Reagensrohr befestigt. Dasselbe ist ebenfalls mit einem Korkstopfen verschlossen, welcher mit zwei Bohrungen versehen ist: in der einen steckt ein Glasrohr, das bis auf den Boden des Reagensrohres reicht und durch welches Kühlwasser eingeleitet wird: durch die andere Bohrung geht ebenfalls ein Glasrohr, welches dicht unter dem Stopfen endigt und aus welchem das Kühlwasser hinaustritt. Die zu sublimirende Substanz wird nun auf den Boden des äusseren Reagensrohres gelegt und von aussen erhitzt, wodurch die Sublimation anfängt; das Sublimat setzt sich an die Wände des inneren Reagensrohres, das durch Wasser gekühlt ist, fest an. Wenn man nicht zu grosse Substanzmengen anwendet, so ist nicht zu befürchten, dass das Sublimat abfällt. Der Apparat hat besonders bei der Reinigung organischer Substanzen gute Dienste geleistet[1]).

Apparat zur Bestimmung des specifischen Gewichtes von Flüssigkeiten mittelst einer Mikrometerschraube nach W. Gribben[2]). Der Apparat soll dazu dienen, das spezifische Gewicht von Lösungen genauer, als dies mit Hülfe von Aräometern geschieht, zu bestimmen, besonders für den Fall, dass zur Benutzung eines Aräometers nicht eine genügende Menge der zu untersuchenden Flüssigkeit zur Verfügung steht.

Reibmaschine für harte Körper nach Mc. Kenna Brothers Brass Cy[3]) in Pittsburg. Der Apparat besteht aus einem Achatmörser, welcher durch Schrauben auf einer drehenden Scheibe festgehalten wird, und einem Achatpistill, welches excentrisch an der rotirenden Achse befestigt ist. Durch eine Feder am oberen Ende der letzteren lässt sich der Druck beliebig reguliren. Das Pistill macht in der Minute 200 Umdrehungen, der Mörser rotirt langsam in derselben Richtung. Ein seitlich angebrachter Kratzer befördert das Reibgut immer wieder in die Mitte der Reibschaale

Ueber das Zerkleinern von Substanzen in Achat und Stahlschaalen etc.; von Walther Hempel[4]). Es ist allgemein üblich, zum Zwecke der Analyse das Zerkleinern der zu untersuchenden Substanzen in Achatreibschaalen vorzunehmen. Bei harten Körpern pflegt man dieselben im stählernen Schlagmörser zu zerstossen und dann in der Achatreibschaale staubfein zu reiben.

---

1) Chem. Ztg. 1901, No. 93; Pharm. Ztg. 1901, No. 98. Abbildg,
2) Pharm. Ztg. 1901, 974. Abbildg. 3) Eng. and Mining. Journ. 1900, 70, 462; Chem. Ztg. 4) Ztschr. f. angew. Chem. 1901, S. 849.

Da nur erst kurze Zeit im Gebrauche befindliche Achatreibschaalen schon nach verhältnissmässig wenigen Wochen eine ganz deutlich sichtbare Abnutzung zeigten, hat Verf. durch Strohbach eine Anzahl von Versuchen anstellen lassen, um zu ermitteln, welches Material für Reibschalen das beste ist. Versucht wurden Achatmörser, Stahlschaalen, Hartgussmörser, Porzellan und eine Schaale aus grünem Flaschenglase. Die Prüfung zeigte in schlagender Weise, dass die Achatreibschaalen sehr wenig widerstandsfähig sind, sie werden durch Schalen aus gewöhnlichem grünen Flaschenglase schon bedeutend übertroffen. Das beste Material für Reibschaalen ist unzweifelhaft gehärteter Stahl. Die Stahlreibschaalen lassen sich sehr billig in der Weise herstellen, dass man aus einem Stück viereckigen Stahlbleches die Schaale presst, die vier Ecken mit Löchern für versenkte Schrauben versieht und dann das ganze Blech so stark wie möglich härtet. Die so behandelte Blechschaale wird dann auf einen passend geformten Holzblock geschraubt und auf der Drehbank von allen anhaftenden Oxydschichten befreit. Ein Poliren ist unnöthig. Gebraucht man nur die Vorsicht, die Stahlschaalen in einem gut schliessenden Kasten aufzubewahren, in dem sich ein Gefäss mit kohlensaurem Kalium befindet, so halten sie sich ausgezeichnet, ohne sich zu oxydiren.

Neues Universalspektroskop mit veränderlicher Dispersion von Warmbrunn, Quilitz & Co. Das Instrument gestattet, mit starker und schwacher Dispersion zu arbeiten, und ist zu diesem Zwecke mit zwei Prismen mit grader Durchsicht ausgestattet, welche beide zusammen eine Dispersion von etwa 12° ergeben. Infolge dieser sehr starken Dispersion kann das Spektroskop mit Vortheil für Funkenspektren benutzt werden. Soll jedoch das Instrument für Absorptionsuntersuchungen verwendet werden, so ist nichts weiter nöthig, als das die beiden Prismensätze enthaltende Rohr herauszuziehen und den einen Prismenkörper zu entfernen. Es wird dann also nur mit einem Prismensatz gearbeitet, welcher eine Dispersion von etwa 6° besitzt. Um das Zusammensetzen der einzelnen Theile zu erleichtern, sind Führungsstifte und Führungsschlitze vorhanden. Das Instrument ist ausserdem mit einem verstellbaren Spalt, einer Skala, einem beweglichen Skalenbeleuchtungsspiegel, einem Vergleichsprisma und einem Reagirglashalter ausgestattet[1]).

Neue Mikroskop-Okulare mit Messvorrichtung sind nach Angaben von C. Hartwich[2]) von Zulauf in Zürich construirt worden.

Einen billigen Ersatz für Deckgläser stellen nach Viktor Pranter Streifen aus Gelatinepapier dar. Dieses Gelatinepapier besteht aus reiner Gelatine, ist fast ganz farblos, vollkommen durchsichtig und von glatter Oberfläche. In Form ganz dünner, papierähnlicher Blätter von 60 cm Länge und 40 cm Breite wird das Gelatinepapier bekanntlich in den Schaufenstern vieler Geschäfte gebraucht, um ausgestellte Gegenstände vor Staub zu schützen. Diese dünnen Gelatineplättchen lösen sich in Wasser, Glycerin, wässrigen Säuren und Alkalien, sind dagegen unlöslich in concentrirtem Alkohol, Aether, Chloroform, Xylol, Benzin, fetten und ätherischen Oelen. Sie können demnach für mikroskopische Präparate einigermaassen als Ersatz für Deckgläser dienen und zwar für alle jene Präparate, welche kein Wasser oder Glycerin enthalten. In Canadabalsam oder Damarlack, Xylol eingelegte Schnitte können zweckmässig mit Plättchen, welche man in beliebigen Dimensionen zuschneiden kann, bedeckt werden. Untersuchung selbst mit Oelimmersion lässt sich an solchen Präparaten ganz tadellos durchführen, da die optischen Verhältnisse der Gelatine denen des Glases nahe stehen. Zur Anfertigung von Dauerpräparaten eignet Gelatine sich weniger, weil namentlich bei höherer Temperatur oder in feuchten Räumen leicht störende Faltung auftritt. Man kann letztere zum Theil vermeiden, wenn man nicht zu dünnflüssigen Lack verwendet und bei Anfertigung der Präparate das Gelatinepapier mit Fliesspapier, welches mit Xylol befeuchtet ist, gut anpresst. Zur

1) Chem. Ztg. 1901, No. 81.
2) Apoth. Ztg. 1901, 901. Abbildg.

Reinigung der durch Berührung mit den Fingern fettig oder staubig gewordenen Oberfläche ist leichtes Abreiben mit Xylol oder Benzin genügend. Gegenüber den Glimmerplättchen besitzt Gelatine den Vortheil, dass sie fast keine Sprünge aufweist. Pranter empfiehlt den Gebrauch dieser Deckgelatine namentlich aus Sparsamkeitsrücksichten als Ersatz für Deckgläser bei sehr grossen Schnitten und für Präparate, welche nicht zu langer Aufbewahrung bestimmt sind. Selbstverständlich kann sie nur theilweise die Gläser ersetzen[1]).

Ein neues *Gährungssaccharimeter*, welches leicht herzustellen ist, wurde von P. Hamberger[2]) beschrieben.

Ein neues klinisches Ferrometer zur Bestimmung des Eisengehaltes im Blute hat C. Reichert construirt. Dasselbe stellt eine Vereinfachung des Jolles'schen Ferrometers dar und besteht in seinen Haupttheilen aus dem gewöhnlichen Fleischl- oder Fleischl-Miescher'schen Hämometer und einer Aufsatzplatte sammt dem Kolorimeter oder Vergleichsröhren[3]).

Eine *neue verbesserte Centrifuge zur Untersuchung der Milch u. s. w.* auf Fettgehalt nach dem Verfahren N. Gerber bringt die Firma A. W. Kaniss in Wurzen (Sachsen) unter dem Namen Neu-Rapid in den Handel. Die Centrifuge ist für 4 bis 24 Fettbestimmungen eingerichtet und wird mittelst Riemenzuges in Bewegung gesetzt[4]).

Dieselbe Firma hat auch eine Centrifuge mit Kurbelantrieb construirt, welche unter dem Namen „Spiral" in den Handel gebracht wird. Dieselbe besteht aus einer in zwei Kugellagern leicht laufenden Trommelachse mit Schneckengewinde, in dessen einzelne Gänge die entsprechend geformten und angeordneten Zähne eines grösseren Trommelrades greifen. Dieses wird durch eine seiner Achse aufsitzende Kurbel in Bewegung gesetzt, die sich bei Aufhören der Kurbeldrehung ausschaltet. Die Trommel ist zur Aufnahme von 8—32 Butyrometern eingerichtet. Ein besonderer Vorzug der Spiral-Centrifuge ist die hohe Geschwindigkeit bei mässigem Kraftaufwand. Durch 10—15 Kurbeldrehungen in Antrieb gesetzt, macht sie gegen 800 bis 1000 Umdrehungen in der Minute und behält ohne weiteres Drehen der Kurbel diese hohe Tourenzahl für kürzere Zeit mit nur langsam abnehmender Geschwindigkeit bei. Dabei hat die Maschine noch den Vorzug geringer Abnutzung, geräuschlosen Ganges und einer leichten Handhabung und Bedienung. Die grösste Nummer der „Spiral" ermöglicht die gleichzeitige Untersuchung von 32 Proben; diese grosse Leistungsfähigkeit in Verbindung mit automatischen Abmessvorrichtungen, Schüttelgestell und Wasserbad für 32 Proben bedeutet, besonders für grössere Betriebe, eine wesentliche Beschleunigung und Vereinfachung der Untersuchung. Der Preis ist im Verhältniss zur Leistungsfähigkeit und Dauerhaftigkeit mässig.

Einen einfachen *Tropfapparat für Arzneigläser*, der sich auf jedes Glas wie ein einfacher Kork aufsetzen lässt, hat F. Averbeck[5]) construirt. Die Vorrichtung ist von der Firma Nicko & Tittelhof in Schorborn bei Deensen zu beziehen.

Neue *Tropfstäbe für Arzneigläser* hat Fr. Eschbaum[6]) construirt. Dieselben sind rechtwinklig gebogen mit einer Luftzuführung- und einer Abtropfrinne versehen und werden beim Gebrauch einfach in den Hals des Arzneiglases gesteckt. Die Tropfstäbe werden in verschiedener Grösse von der Glasfabrik Wiegand & Bulle, Altenfeld in Thür. fabricirt.

Praktische Formen zum Ausgiessen von Pflastern in Stangen werden von Apotheker Seybold[7]) in Gremsdorf (Bez. Liegnitz) in den Handel gebracht.

Ein neuer Trockenkasten für den Apothekengebrauch. Das Deutsche

1) Ztschr. f. wiss. Mikr. 1901, Bd. XVIII, 2; Pharm. Ztg. 1901, 896.
2) Pharm. Ztg. 1901, 174. 3) Ztschr. d. Allgem. Oesterr. Ap.-V. 1901, No. 19. 4) Pharm. Ztg. 1901, 382. Abbildg.
5) ebenda 1901, 384. Abbildg. 6) ebenda 1901, 638. Abbildg.
7) Pharm. Centralh. 1901, 151. Abbildg.

Arzneibuch, IV. Ausgabe, verlangt, dass Secale cornutum, Extracte u. s. w. über Kalk ausgetrocknet werden. Infolgedessen hat, um diesen Vorschriften zu genügen, die Firma Warmbrunn, Quilitz & Co., Berlin, einen Kalkexsiccator in den Handel gebracht. Derselbe besteht aus einem Kasten aus starkem Weissblech, dessen Deckel eine Asbesteinlage hat, und der durch eine Klammer fest auf den Kasten aufgedrückt, einen luftdichten Verschluss bildet. In dem Kasten befindet sich ein Einsatz mit durchlöchertem Deckel zur Aufnahme des frisch gebrannten Kalkes. Der Einsatz kann mit Leichtigkeit aus dem Kasten herausgenommen und wieder eingesetzt werden. Die Medicamente werden zum Austrocknen auf Filtrirpapier ausgebreitet, auf diesen durchlöcherten Deckel des Einsatzkastens gelegt und dann der Deckel des äusseren Kastens fest geschlossen.

Eine Ballon-Kippkarre, die für die Behandlung von Glasballons in Fabriken sowohl wie im Kleinhandel recht praktisch erscheint, bringt die Firma Justinus Richter in Leisnig i. S. in den Handel[1]).

Verschiedene *Heber für ätzende Flüssigkeiten* wurden in der Pharmaceutischen Post[2]) beschrieben.

Haltbares Reagenspapier von grosser Empfindlichkeit. Das Papier soll die Reaction von Fluoresceïn mit Alkalien stets, auch bei grösster Verdünnung, deutlich wiedergeben und sehr haltbar sein. Damit die Reaction deutlich erkennbar wird, schafft man zuerst einen dunklen Hintergrund, indem man geeignetes Papier mittels der Lösung eines schwarzen substantiven, neutralen Farbstoffes behandelt. Trägt man auf eine solche dunkel präparirte Fläche die Emulsion einer Fluoresceïnlösung mit einer neutralen Spirituslacklösung auf, so erhält man ein Reagenspapier von den gewünschten Eigenschaften. Fixe Alkalien werden in einer Verdünnung von 1 : 1000000 sicher erkannt. D. R.-P. 124922. H. Zellner, Hannover.

Reagenspapier, welches gegen zwei oder mehr chemische Stoffe gleichzeitig empfindlich ist. Das zur Herstellung von Reagenspapier bestimmte Papier wird zunächst mit schmalen isolirenden Streifen von heissem Ceresin, Paraffin, Wachs, Lack oder dergl. versehen. Zwischen diese Isolirstreifen werden sodann die verschiedenen Reagensstoffe, wie rother oder blauer Lackmusfarbstoff u. a., aufgetragen. Die Isolirstreifen verhindern ein Ineinanderlaufen der Farben, was sonst infolge der Porosität des Papiers sofort oder allmählich eintreten würde. D. R.-P. 128666. Chem. Fabrik Helfenberg, A.-G. vorm. E. Dieterich, Helfenberg.

B. Specieller Theil.

a. Metalloïde und deren anorganische Verbindungen.

Wasserstoff und Sauerstoff.

Physiologische Wirkung und therapeutische Anwendung des comprimirten Sauerstoffs; von A. Mosso[3]). Haldane hat nachgewiesen, dass Mäuse an einer Vergiftung mit Kohlenoxydgas nicht zu Grunde gehen, wenn die Thiere in reinen Sauerstoff unter 2 Atm. Druck gebracht werden. Verfasser hat diese Ver-

1) Pharm. Ztg. 1901, 297. Abbildg.
2) Pharm. Post 1901, No. 18; Pharm. Ztg. 1901, 473. Abbildg.
3) Compt. rendus 131, 483—84.

suche an grösseren Thieren wiederholt und bestätigt die Beobachtungen von Haldane. Luft mit 6 % CO wirkte nicht tötlich, wenn den Thieren reiner Sauerstoff von 2 Atmosphären oder Luft von 10 Atm. Druck zugeführt wurde. Unter gewöhnlichem Druck starben die Thiere sofort, wenn der CO-Gehalt 0,5 % und geringer war. Liess man die Thiere aus dem Apparat heraus, so lange dieser noch CO enthielt, so starben sie augenblicklich. Reinigte man jedoch fortschreitend die Atmosphäre, in der sie sich befanden, von CO, nahm man also eine Art Waschung des Blutes vor, so konnte man nach etwa einer halben Stunde die Thiere ohne Nachtheil für ihr Leben in die Aussenluft bringen. Es zeigen diese Beobachtungen, dass die Thiere ohne Blutkörperchen mit Hülfe des einfach im Plasma gelösten Sauerstoffs leben können, wenn diese Lösung unter einem genügenden Druck steht. — Verfasser construirt z. Z. eine eiserne Glocke, um die Wirkung des comprimirten Sauerstoffs auf die Anämie des Menschen zu studiren. Er empfiehlt die Aufstellung derartiger Apparate an den Grubeneinfahrten. Es kommt nämlich häufig bei Grubenexplosionen vor, dass Bergleute, welche noch lebend aus solchen Gruben herausgeholt wurden, nach einigen Stunden oder selbst noch nach Tagen starben. Diese Menschen könnten gerettet werden, wenn man sie sofort in reinen Sauerstoff, unter 2 Atm. Druck bringen würde.

Ladenburg und Quasig[1]) stellten hinsichtlich der *quantitativen Bestimmung des Ozons* fest, dass bei der titrimetrischen Bestimmung des aus dem Jodkalium ausgeschiedenen Jods mit Hülfe von Natriumthiosulfat nur neutrale Jodkaliumlösungen zu verwenden sind. Nur die Anwendung neutraler Lösungen führt zu richtigen, sehr genauen Resultaten, während die früher meist gebrauchte Methode, bei der das Ozon in saure Jodkaliumlösung geleitet wurde, viel zu hohe Werte liefert. Man leitet also das Ozon in die neutrale Jodkaliumlösung und setzt dann vor der Titrirung die berechnete Menge Schwefelsäure hinzu.

Die Einwirkung von Ozon auf Jod- und Bromkalium in wässriger Lösung geht nach K. Garzarolli-Thurnlackh unter Versuchungsbedingungen, die in der Originalarbeit näher beschrieben sind, so vor sich, dass in der concentrirten Lösung 5 Minuten nach Einwirkung freies Jod, Kaliumhydroxyd, Kaliumhypojodit, Kaliumjodat und -Perjodat sich vorfinden. Durch die Einwirkung einzelner dieser Verbindungen aufeinander verschwindet nach längerer Zeit das Hypojodit vollständig, das Perjodat zum grössten Theil, während verhältnissmässig grössere Mengen von Jod neben Kaliumhydroxyd erhalten bleiben und die Menge des Jodates beträchtlich zunimmt. Die bei der Einwirkung von Ozon auf Jodkalium gelegentlich auftretenden Nebel enthalten ein auf Kaliumarsenit einwirkendes Jodoxyd. Leitet man Ozon im langsamen Strome durch eine fünfprocentige Bromkaliumlösung, so

1) Ber. d. D. chem. Ges. 1901, 1189.

entweicht es anfänglich unverändert (die austretenden Gasblasen zeigten den Ozongeruch), bald aber färbt sich die Flüssigkeit gelb und es tritt ein schwacher Bromgeruch auf[1]).

Die Alkalität des Wassers; von O. Schmatolla[2]). Zur Prüfung des destillirten Wassers auf Alkalität empfiehlt Verf. eine enge Platinspirale oder besser einen 2—3 mm breiten sehr dünnen Platinblechstreifen, dessen Ende man in eine Störungswindung gebogen hat, in der sich Wasser hält, auszuglühen, bis eine Färbung der Flamme nicht mehr stattfindet. Darauf taucht man in das destillirte Wasser, das man zweckmässig vorher mit wenigen Tropfen $n/_{100}$-Salzsäure versetzt hat, verdampft das Wasser über dem Bunsenbrenner ohne Verspritzen und hält die Spirale oder den Platinblechstreifen sofort in die Flamme. Bei Anwesenheit der geringsten Spuren fixer Alkalien zeigt sich ein genügend deutlicher, schnell verschwindender Schein, der bei ganz reinem Wasser fortbleibt. Mit noch besserem Erfolge kann man Bleiessig anwenden. Ein durchaus reines Wasser erleidet, mit wenigen Tropfen Bleiessig versetzt, keine Trübung. Genau so wird sich das frisch destillirte kohlensäurehaltige Wasser nach dem Abkochen in einem beständigen Gefässe, am besten aus gutem Porzellan oder Platin, verhalten. Aus Glas nimmt Wasser bekanntlich fixes Alkali auf.

Borsäure zum Haltbarmachen von Wasserstoffsuperoxydlösung. Wasserstoffsuperoxydlösung verändert sich bekanntlich sehr rasch in ihrem Gehalte, wenn sie nicht einen Zusatz von Säure — Salzsäure, Schwefelsäure, Phosphorsäure, Kieselfluorwasserstoffsäure und dergl. — erhalten hat. Ein mit derartiger Säure versetztes Präparat ist indessen für viele Zwecke, besonders in der Chirurgie, unbrauchbar. Renault und Lépinois[3]) haben nun gefunden, dass nach Zusatz von Borsäure eine Wasserstoffsuperoxydlösung von 10 bis 12 Vol.-Procent in ihrem Gehalte ziemlich beständig bleibt. Sie empfehlen daher, zunächst den Gehalt durch Titration mit Kaliumpermanganat zu ermitteln, dann einige Tropfen alkoholische Phenolphthaleïnlösung zuzusetzen, mit Aetznatron zu neutralisiren, bis die Flüssigkeit schwach roth gefärbt ist, und sofort in der Kälte 30 g Borsäure auf 1 Liter Wasserstoffsuperoxydlösung hinzuzufügen. Ein solches Präparat kann zu allen chirurgischen Zwecken verwendet werden.

Arth[4]) bemerkt zur Prüfung des *käuflichen Wasserstoffsuperoxydes,* welches angeblich zur Erhöhung des Titers gegenüber dem Kaliumpermanganat mit Oxalsäure versetzt sein soll, dass er bisher ein solches Präparat im Handel nicht vorgefunden hat. Die beiden Körper zersetzen sich gegenseitig. Der durch Zusatz von Ammoniak und dann von überschüssigem Chlorcalcium zu dem zu prüfenden Wasserstoffsuperoxyd erhaltene Kalknieder-

1) Monatsh. f. Chem. 1901, Novbr.; d. Pharm. Ztg. 1901, 1033.
2) Südd. Apoth. Ztg. 1901, S. 605.
3) Journ. de Pharm. 1901, S. 352. 4) Chem. Ztg. 1901, 568.

schlag war nach Ansicht des Verfassers wahrscheinlich Calciumbioxyd.

Darstellung und Gehaltsbestimmung von Wasserstoffperoxyd. Da die fabrikmässig hergestellten Wasserstoffperoxydpräparate in ihrem Gehalt sehr verschieden und häufig nicht rein sind, so empfiehlt A. Lambatte[1]) die Herstellung derselben in der Apotheke selbst auf folgende Weise vorzunehmen, um ein reines und stets gleichmässiges Präparat zu erhalten: 400 g officinelle Phosphorsäure werden zu einem Liter verdünnt und das Gefäss in Eis oder in ein Gemisch von Eis und Kochsalz gestellt. In die eiskalte Phosphorsäure nun wird eine feine Anreibung von 750 g Baryumperoxyd zu einem Liter eingegossen, wobei eine erhebliche Temperaturerhöhung nicht eintreten darf, und nach dem Absetzen die Flüssigkeit filtrirt. Die auf diese Weise erhaltene Wasserstoffperoxydlösung enthält 15 bis 17 Vol.-Procent wirksamen Sauerstoffs. Zur Gehaltsbestimmung derselben verdünnt man 1 cc Lösung mit 50 cc Wasser, säuert mit 1 cc Schwefelsäure an und setzt $^1/_{10}$-Normal-Kaliumpermanganatlösung bis zur Röthung hinzu. Durch Multiplication der verbrauchten cc Kaliumpermanganatlösung mit 0,56 erhält man die Volumprocente wirksamen Sauerstoffs.

Aus Versuchen von A. Bach[2]) über *höhere Wasserstoffsuperoxyde* geht hervor, dass es Wasserstoffperoxydlösungen giebt, die beim Titriren mit Permanganatlösung mehr Sauerstoff abgeben, als für das Verhältniss $2KMnO_4 : 5H_2O_2$ erforderlich ist. Die betr. Superoxydlösungen müssen demnach höhere Wasserstoffsuperoxyde enthalten. Es kommen in Betracht das bereits von Berthelot vermuthete Trioxyd H_2O_3 und das Wasserstofftetraoxyd H_2O_4. Dies scheint enthalten zu sein in der Lösung, die man durch Behandlung einer Kaliumtetraoxydlösung mit stark gekühlter Normalschwefelsäure erhält. — Eine ebenso behandelte Lösung von käuflichem Natriumdioxyd schien nach dem Ausfall der Titrirung H_2O_3 zu enthalten, herrührend von einem Gehalte des käuflichen Natriumdioxyds an Na_2O_3. Die Reihe der Sauerstoffverbindungen des Wasserstoffs dürfte demnach aus folgenden Gliedern bestehen: H_2O, H_2O_2, H_2O_3, H_2O_4. Dazu sollte noch das Wasserstoffoxydul H_4O, das Analogon des Natrium-, Kalium- und Silberoxyduls kommen. Ist die Theorie von der Tetravalenz des Sauerstoffs richtig, so dürfte Wasser Wasserstoff addiren können. Als Mittel hierzu wurde Palladiumhydrür angewandt, jedoch waren alle Bemühungen, die Bildung eines Wasserstoffoxyduls nachzuweisen, erfolglos.

Chlor. Brom. Jod.

Als bequemes und billiges Ausgangsmaterial zur *Chlorgewinnung* empfahl C. Graebe[3]) das *Natriumchlorat.* Das durch

1) Journ. de Pharm. f. Els. Lothr. 1901, 14. 2) Ber. d. D. chem. Ges. 1900, 33. 1506. 3) ebenda 1901, 645.

Einwirkung von Salzsäure auf Natriumchlorat erhaltene Gas enthält um so weniger Chlordioxyd, je höher die Einwirkungstemperatur ist. Ob das Gas Chlordioxyd enthält oder nicht, ist leicht daran zu erkennen, dass es beim Einleiten in starke Schwefelsäure letztere gelb färbt, während reines Chlor keine Färbung hervorbringt. Das im Sonnenlicht bei 100—110° aus Natriumchloratlösung und Salzsäure entwickelte Chlor färbt starke Schwefelsäure nicht, enthält aber 4½—5 Volumprocente Sauerstoff.

Herstellung von trockenem Chlorwasserstoffgas. Ein von A. Gwigger abgeänderter Apparat zur Entwickelung von trockenem Chlorwasserstoffgas aus Schwefelsäure und Chlorammonium, wie ihn Koningk angegeben hatte, wird von W. J. Rohrbeck's Nachfolger zu Wien geliefert. Ein etwa 200 cc fassender, absichtlich schlank gehaltener Scheidetrichter enthält concentrirte reine Schwefelsäure und endet im Entwickelungsgefässe in eine 2 mm starke, seitlich gebogene Ausflussspitze. Durch Drehen des Scheidetrichters kann der Ausfluss der Säure auf unberührte Stellen des Chlorammoniums bewirkt werden. Der Scheidetrichter selbst ist in eine Glaskappe und Tubus mit seitlichem Gasableitungsrohr eingeschliffen. Die Glaskappe verschliesst die 10 cm weite cylindrische Oeffnung des Entwickelungscylinders, welcher conisch zuläuft und in einer 15 mm weiten und 12 cm langen Röhre endigt. Im conischen Theile befinden sich Stücke von Glasröhren, auf welche das Chlorammonium in möglichst grossen Stücken gebracht wird. Der conisch auslaufende Chlorammoniumbehälter ragt mit seinem Röhrenende ungefähr 10 cm in ein 25 mm weites Glascylinderchen, welches, mit der Ammoniumsulfatlösung gefüllt, gleichzeitig den Druck des entwickelten Chlorwasserstoffgases regelt [1]).

Gewinnung von chemisch reiner Salzsäure. D. R.-P. No. 121886 von E. de Haën in List vor Hannover. Das Verfahren besteht darin, dass man rohe, zuvor von Arsen befreite Salzsäure in ein Bad von siedender verdünnter Schwefelsäure, deren Siedepunkt nur wenig (etwa 10°) über dem der Salzsäure liegt, ununterbrochen einfliessen lässt, und zwar in einer der Menge der abdestillirenden reinen Säure entsprechenden Menge. Es destillirt dann ununterbrochen reine Salzsäure von der gleichen Stärke wie die zufliessende rohe Säure. Nach dem vorliegenden Verfahren resultirt also in einer einzigen Operation reine wässrige Salzsäure von derjenigen Concentration, welche die rohe Säure hatte, unter Gleichbleiben der Concentration der benutzten Schwefelsäure. Die Darstellung der reinen Salzsäure erfolgt in bleiernen Gefässen und die Erhitzung des Schwefelsäurebades mittelst Dampf von etwa 3 Atm. durch eine bleierne Schlange. Zur Condensation der übergehenden Salzsäure dient eine Thonschlange. Platin- und Thongefässe fallen somit bei diesem Verfahren vollkommen

---

1) Ztschr. f. angew. Chem. 1900, 1301.

fort. Die Leistungsfähigkeit eines solchen Apparates ist im Vergleich zu seiner Grösse sehr erheblich. Ein bleierner Destillirkessel von etwa 1/2 cbm Inhalt mit zwei Einflussstellen für rohe Säure und vier Kühlschlangen für das Destillat liefert in 24 Stunden 2000 kg chemisch reine Säure. Nach dem Verfahren kostet die Verarbeitung der rohen, von Arsen befreiten Säure auf reine destillirte Säure nicht mehr wie höchstens 0,50 M. pro 100 kg[1]).

Darstellung schwefelsäurefreier Salzsäure. D. R.-P. No. 123861 von C. Scheuer in Linden-Hannover. Das Verfahren besteht darin, dass man arsenhaltige oder von Arsen befreite rohe Salzsäure von der Concentration, welche die zu gewinnende reine Säure haben soll, in eine über den Siedepunkt der Salzsäure erhitzte Lösung von Chlormagnesium continuirlich einfliessen lässt, wobei schwefelsäurefreie Säure abdestillirt[2]).

Die Forderung des D. A.-B. IV, dass 5 cc reiner *Salzsäure* bei einem specifischen Gewicht von 1,1240 38,5 cc Normalkalilauge zur Neutralisation erfordern sollen, ist nach O. Schmatolla[3]) nicht zu erfüllen, da die Säure sehr bald durch Aufnahme von Alkalien aus dem Glase verunreinigt wird, wodurch der Gehalt an freier Säure sinkt, während das specifische Gewicht dasselbe bleibt.

Elektrolytische Darstellung genauer Normal-Salz- und Salpetersäure. K. Meade[4]) bereitet 1/10-Normalsalzsäure in folgender Weise: 12,487 g reines krystallisirtes Kupfersulfat werden in 500 cc destillirtem Wasser in einem Ausgussbecherglase, welches ungefähr 1 Liter fasst, gelöst. In diese Lösung bringt man nach eventuell nöthigem Abkühlen einen Cylinder aus Kupferfolie mit einem Längsspalt und verbindet ihn mit dem negativen Draht eines elektrischen Stromkreises, sowie einen Platinstab, der mit dem positiven Draht verbunden wird. Cylinder und Stab müssen bis auf den Boden des Becherglases reichen. Das Becherglas wird mit einem Uhrglas bedeckt, durch welches der Platinstab hindurchgeht. Ein Strom von 1—1 1/2 A. wird durch die Lösung 6—8 Stunden hindurchgeschickt. Dann bringt man die Lösung in eine graduirte Literflasche. Man wägt genau 12,215 g krystallisirtes Baryumchlorid ab, löst es in Wasser und giesst es zu der Lösung. Diese verdünnt man bis zur Marke, giebt 2,6 cc Wasser hinzu, welche dem Volumen des durch den Niederschlag verdrängten Wassers entsprechen, und mischt gut durch. Den Niederschlag lässt man absitzen, hebert die Flüssigkeit ab, filtrirt und hebt sie zum Gebrauch auf. Bei der Darstellung von 1/10-Normalsalpetersäure nach dieser Methode benutzt man statt des Baryumchlorids 13,076 g Baryumnitrat.

---

1) Ztschr. f. angew. Chem., 1901. 2) Pharm. Ztg. 1901, 858.
3) Apoth. Ztg. 1901, 349.
4) Journ. Amer. Chem. Soc. 1901, 23, 343; d. Chem. Ztg.

Darstellung von Bromwasserstoffsäure; von E. M. Marshall[1]). Bei der Darstellung von Bromwasserstoffsäure nach dem Verfahren von Fletcher — Einleiten von Schwefelwasserstoff in bromhaltiges Wasser, bis die Flüssigkeit nicht mehr braun gefärbt erscheint und Abdestilliren der gebildeten Bromwasserstoffsäure — werden ungefähr 20 % des angewandten Broms in Schwefelbromid umgewandelt. Dasselbe bildet in gereinigtem Zustande eine bei 195 bis 200° C. siedende, roth gefärbte Flüssigkeit vom spec. Gew. 2,4, die durch Luftzutritt zersetzt wird und mit Wasser Bromwasserstoff, Schwefelsäure und Schwefel liefert. Letzterer löst sich in dem Schwefelbromid auf und verlangsamt dann die Umwandlung der letzten Antheile des Broms in Bromwasserstoff bei dem erwähnten Process. Der Verfasser empfiehlt zur Herstellung der Bromwasserstoffsäure folgendes Verfahren: Man bereitet zunächst aus Schwefelbromid — dargestellt durch Zusammenbringen von 2 Theilen Schwefel und 5 Theilen Brom — durch Wasserzusatz eine kleine Menge Bromwasserstoffsäure, giesst die Flüssigkeit von dem ausgeschiedenen Schwefel ab, lässt dann mittelst eines Scheidetrichters Brom hinzufliessen, schüttelt um und setzt eine sehr kleine Menge sublimirten Schwefel hinzu. Sobald die Reaction, welche sich nach der Gleichung $3Br_2 + S + 4H_2O = 6HBr + H_2SO_4$ vollzieht, vollendet ist, fügt man weiter Brom und wenig Schwefel hinzu und fährt in dieser Weise fort, bis die Mischung das spec. Gew. 1,61 besitzt. Bei diesem Punkte tritt ein Gleichgewichtszustand zwischen Bromwasserstoffsäure und Schwefelsäure ein, und es kann dann bei weiterem Zusatze von Brom und Schwefel eine Umsetzung im Sinne folgender Gleichung stattfinden: $2HBr + H_2SO_4 = Br_2 + SO_2 + 2H_2O$. Die Bromwasserstoffsäure wird dann abdestillirt und durch Rectification gereinigt. Man erhält so eine reine, farblose Säure von 40 % Bromwasserstoffgehalt. Schwefelbromid darf in der zu destillirenden Flüssigkeit nicht vorhanden sein, da sonst das Destillat durch schweflige Säure und Schwefelsäure verunreinigt wird. 1 Theil Schwefel vermag auf diesem Wege 17 Theile Brom in Bromwasserstoffsäure umzuwandeln.

Gelegentlich einer Bestimmung des Siedepunktes des Jodwasserstoffs stellte Ladenburg reines Jod nach Stas dar, d. h. durch Zersetzung des Jodstickstoffs durch Wasser, um das *Atomgewicht des Jods* zu revidiren. Dabei zeigte sich das Jod chlorhaltig, so dass Ladenburg auf den Verdacht kam, das von Stas zu seinen Atomgewichtsbestimmungen verwendete Jod könne ebenfalls durch Chlor verunreinigt gewesen sein. Dies veranlasste ihn zur Wiederholung der Atomgewichtsbestimmung des Jods. Das dazu benutzte Jod wurde aus chlorfreiem Jodkalium durch salpetrige Säure abgeschieden; das Silber wurde als chemisch rein bezogen und war frei von Hg, Pl und Cl. Zu den Versuchen wurde Jodsilber hergestellt, das mit Ammoniak möglichst

1) Chem. and Drugg. 1901, 59, 256.

chlor- und bromfrei gewaschen wurde. Die Versuche ergaben im Mittel aus 12 Versuchen für das Atomgewicht des Jods die Zahl 126,98 (O = 16) mit einem Fehler von ± 0,04, also wesentlich höher als Stas angiebt (126,85). Die Resultate sind nur vorläufige, da Ladenburg beabsichtigt, die Untersuchungen fortzusetzen [1].

Empfindliches Reagenspapier zum Nachweis von Jod. Denigès und Sabrazès [2]) empfehlen folgende Herstellungsweise eines empfindlichen Reagenspapieres zum Nachweise von Jod: Man kocht 1 g Stärke mit 40 cc Wasser, lässt erkalten und fügt 0,5 g Natriumnitrit hinzu. Mit dem Kleister bestreicht man Conceptpapier auf beiden Seiten, und lässt dasselbe trocknen. Zum Nachweis des Jods befeuchtet man das Papier mit der zu prüfenden Flüssigkeit und die feuchte Stelle mit einem Tropfen 10 %iger Schwefelsäure. Ist Jod vorhanden, so tritt Blaufärbung ein.

W. Vaubel [3]) brachte sehr interessante Mittheilungen über die *Farbe der Jodlösungen.* Im allgemeinen unterscheidet man unter den das Jod auflösenden Flüssigkeiten zwei verschiedene Reihen. Bei den einen zeigt die Jodlösung eine violette, bei den anderen eine gelbe bis braune Farbe. Das Jod selbst lässt in dampfförmigen Zustande nur rothes und blaues Licht durch, so dass die Farbe des Joddampfes als rothblau bezw. blauroth anzusehen ist. Bei der spectroscopischen Prüfung zeigt sich je nach der Temperatur des Joddampfes die Entfernung zwischen dem rothen und blauen Streifen verschieden und zwar vergrössert sich dieselbe mit zunehmender Temperatur. Die Jodlösungen verhalten sich in der Art verschieden, dass violette Lösungen sich wie Joddampf verhalten, also rothes und blaues Licht hindurch lassen. Bei den gelblichen bis braunen Lösungen zeigt sich der blaue Streifen nicht mehr, es treten nur Roth, Gelb und Grün auf. Bei zunehmender Concentration verschwinden Grün und Gelb, und es bleibt nur Roth. Aus seinen Beobachtungen und spectroscopischen Prüfungen, die sich über eine sehr grosse Anzahl von Lösungen erstreckten, folgert Vaubel: In den violetten bezw. blaurothen Lösungen vermag, den Absorptionsstreifen entsprechend, das Jodmolekül dieselben Schwingungen auszuführen, wie im dampfförmigen Zustande. Hierzu gehören ausser der Lösung in Schwefelkohlenstoff, besonders diejenigen in Kohlenwasserstoffen, sowie fast durchweg in halogenhaltigen Verbindungen. — Zu den Verbindungen der zweiten Gruppe mit gelben bis braunen Lösungen gehören hauptsächlich sauerstoff- und stickstoffhaltige Verbindungen, deren Gehalt an diesen Elementen anscheinend dem Jodmolekül derartige Schwingungen aufnöthigt, dass auch der blaue Streifen absorbirt wird.

Zur Pharmakologie und physiologischen Chemie des Jods und seiner Verbindungen; von Kobert [4]).

---

1) Pharm. Ztg. 1901, 926. 2) Ztschr. d. allg. österr. Apoth.-Ver. 1901, 548. 3) Journal f. prakt. Chem. 1901, 63, 381.
4) Sitzungsber. d. naturf. Ges. Rostock 1901, 13; Apoth. Ztg. 1901, 203.

Ueber die Art der Bindung des Jodes im thierischen und pflanzlichen Organismus; von Wilhelm Vaubel[1]).

Wirkung der Oxydationsmittel auf die Alkalijodide; von E. Péchard[2]). Natriumperjodat $NaJO_4$ wirkt in der Kälte auf Jodnatrium zersetzend im Sinne folgender Gleichung:

$$3NaJO_4 + 2NaJ + 3H_2O = NaJO_3 + 2JO_6Na_2H_3 + 2J$$

Die Flüssigkeit reagirt infolge des Gehaltes an Dinatriumperjodat gegenüber Lackmus alkalisch. Bleibt die Reactionsflüssigkeit längere Zeit vor Kohlensäure geschützt an der Luft stehen, so verschwindet allmählich die alkalische Reaction, da das Jod langsam in der Kälte auf das Dinatriumperjodat nach folgender Gleichung einwirkt: $5JO_6Na_2H_3 + 2J = 3NaJO_3 + NaJ + 3H_2O$. Ozon wirkt auf Jodkalium in der Weise ein, dass zunächst Kaliumperjodat KJO_4 entsteht, welches dann mit dem überschüssigen KJ wie oben weiter reagirt. Schwach angesäuerte Wasserstoffsuperoxydlösung macht aus KJ ebenfalls Jod frei; zugleich wird die Flüssigkeit alkalisch und entwickelt Sauerstoff. Bleibt die Flüssigkeit an der Luft stehen, so verschwindet im Laufe eines Tages die alkalische Reaction und die Farbe des Jods wird schwächer. Zunächst dürfte die saure H_2O_2-Lösung das Jodid oxydiren und zwar entspricht das freigemachte Jod dem activen Sauerstoff der H_2O_2-Lösung. Die neutral gewordene Flüssigkeit reagirt sodann im Sinne der ersten der oben angegebenen Reactionsgleichungen, wodurch sie eine alkalische Reaction erhält. Zugleich zersetzt sich das H_2O_2 in Gegenwart des Dikaliumperjodats und die Flüssigkeit wird nach Ablauf eines Tages infolge der sich nach der zweiten Gleichung abspielenden Reaction wieder neutral.

Darstellung von Jodsäure; von A. Scott und W. Arbuckle[3]). Die übliche Methode zur Herstellung von Jodsäure — Kochen von Jod mit Salpetersäure in einem langhalsigen Kolben — ist langwierig und mit grossen Verlusten von Jod verbunden. Nach längeren Versuchen empfehlen die Verfasser, die Operation in einem Rundkolben vorzunehmen, der mit Rückflusskühler und einem Rohr, durch welches ein Luftstrom geleitet wird, versehen ist. Das Jod ist in fein gepulvertem Zustande zu verwenden und mit der zehnfachen Gewichtsmege rauchender Salpetersäure zu kochen. Nach 20 bis 30 Minuten soll alles Jod oxydirt sein.

Eine neue titrimetrische Bestimmung der Bromide neben Chloriden und Jodiden, welche besonders die Bestimmung geringer Mengen Jod und Brom neben viel Chlor zulässt, für Mineralwasseruntersuchungen also geeignet ist, wurde von Julius von Weszelszky[4]) angegeben. Die Methode benutzt das vom L. M. Winkler angegebene Verfahren, nach welchem Jodide in saurer Lösung durch Chlorwasser zu jodsauren Salzen oxydirt werden, während Brom ausgeschieden wird und abdestillirt werden kann. Zur Destillation dient ein von Bunsen und Fresenius zur Analyse des Manganperoxydes empfohlener Apparat, welcher dahin abge-

1) Pharm. Ztg. 1901, 275. 2) Compt. rend. 130, 1705.
3) Pharm. Journ and Transact. 1901. 4) d. Chem. Centralbl. 1901 I, 1139.

ändert ist, dass das Volumen des Vorlagekölbchens 200 bis 250 cc beträgt, dass nur Glasverschlüsse benutzt werden und dass durch ein eingeschmolzenes Rohr Kohlensäure durchgeleitet werden kann, um das Zurücksteigen des Destillates zu verhindern. Das Jod verbleibt im Kolben als Jodat und wird nach Zusatz von Jodkalium titrirt. Das überdestillirte Brom wird in Wasser mit 0,5 bis 1,0 g Kalilauge aufgefangen, Chlorwasser zugesetzt und die Lösung über freier Flamme vorsichtig bis zur Trockne eingedampft Den Rückstand, welcher alles Brom und Bromat enthält, löst man in 100 bis 150 cc, säuert an und titrirt nach Zugabe von Jodkalium. Falls die zu untersuchende Substanz kein Jod enthält, so erfolgt die Bestimmung des Broms in der oben beschriebenen Weise durch Oxydation in alkalischer Lösung zu Bromat. Der Ueberschuss von Chlor verwandelt sich hierbei in Chlorid und Chlorat, welches Letztere die Titration durchaus nicht stört.

Jodbestimmung unter gleichzeitiger Trennung von Brom und Chlor. G. Weiss gab im Hamburger Bezirksvereiu des Vereins deutscher Chemiker folgende Jodbestimmung zugleich unter Trennung von Brom und Chlor an, welche wegen ihrer Einfachheit zu empfehlen ist. Der chemische Vorgang erklärt sich aus nachstehender Gleichung: $ZnJ_2 + (FeCl_3)_2 = (FeCl_2)_2 + ZnCl_2 + J_2$ Handelt es sich um neutrale oder in Wasser lösliche Jod-, Brom- und Chlorsalze, so fügt man direct festes, in Wasser gelöstes, neutrales Eisenchlorid in reichlichen Mengen hinzu, destillirt, indem man das Destillat in Jodkaliumlösung auffängt und titrirt mit unterschwefligsaurem Natron. Sind die Jod-, Brom- und Chlorsalze nicht in Wasser löslich oder nicht neutral, so versetzt man dieselben mit Zinkstaub im Ueberschuss, es bilden sich dann $ZnJ_2 + ZnBr_2 + ZnCl_2$. Man filtrirt, wäscht gut aus und setzt zu dem Filtrat genügend möglichst neutrale Eisenchloridlösung und destillirt unter gleichzeitiger Durchleitung eines gleichmässigen Luftstroms, bis alles Jod übergegangen ist. Das Jod bestimmt man wie oben, lässt darauf die Retorte etwas abkühlen, fügt dann entweder festes übermangansaures Kalium oder conc. Lösung hinzu, destillirt wieder und fängt das übergehende Brom in Bromkaliumlösung auf und titrirt dasselbe. Nachdem das Jod und Brom auf diese Weise bestimmt ist, wird das Chlor nach bekannter Methode aus der Differenz berechnet. Bei der Zusammenstellung des Apparates sind eingeschliffene Glasröhren zu benutzen und Korke möglichst zu vermeiden [1]).

Zum Nachweis und Bestimmung von Chlor neben Jod und Brom empfiehlt O. Schmatolla [2]) ein Verfahren, welches darauf beruht, dass aus einer allmählich mit concentrirter Schwefelsäure versetzten Lösung von Halogensalzen, welche gleichzeitig Nitrate enthält, zunächst nur Jod und Brom entweicht, während die Chloride bei grossem Ueberschuss von Nitrat fast garnicht zersetzt werden. Die Prüfung von Jodnatrium auf Chlor kann nach diesem

1) Pharm. Centralh. 1901, 891. 2) Pharm. Ztg. 1901, 645.

Verfahren in folgender Weise vorgenommen werden. 0,05 Jodnatrium werden mit etwa 5 g reinem Salpeter und 3 g Wasser zum Sieden erhitzt und unter allmählichem Zusatz von je einem Tropfen concentrirter Schwefelsäure und Ersatz des verdampfenden Wassers so lange gesiedet, bis die Lösung farblos geworden ist, und auf Zusatz eines weiteren Tropfens Schwefelsäure eine Entwickelung von Jod oder eine Gelbfärbung nicht mehr erfolgt. Wird die von Jod befreite Lösung mit Wasser auf 200 cc verdünnt, so darf ein Tropfen Silbernitrat nur eine kaum sichtbare Trübung hervorrufen. In geeigneter Weise angewandt, kann dieses Verfahren auch zur quantitativen Bestimmung des Chlors in Jodiden und Bromiden dienen, wobei hauptsächlich darauf zu achten ist, dass ein grosser Ueberschuss an Nitrat vorhanden ist, weil sonst Verluste von 10—20% Chlor eintreten können.

Schwefel. Selen. Tellur.

Fanghi di Scalafini ist nach O. von Fleischl[1]) eine Erde vulkanischen Ursprungs, die einen ganz beträchtlichen Gehalt (bis zu fast 80%) höchst fein vertheilten Schwefels enthält.

Die Wirkung des Schwefels gegen Oïdium Tuckeri beruht nach Windisch[2]) nicht auf mechanischen, sondern grösstentheils auf chemischen Einflüssen. In den geschwefelten Weinbergen entwickelt sich ein Geruch nach schwefliger Säure. Unter dem Einflusse des directen Sonnenlichtes bildet sich in der lebenden Pflanze activer Sauerstoff bezw. Wasserstoffperoxyd, das den aufgestäubten Schwefel zu schwefliger Säure oxydirt. Es entsteht um so mehr schweflige Säure, je wärmer die Luft und je feiner vertheilt der Schwefel ist.

Sulfide und Polysulfide; von W. Küster[3]). Die Frage, ob die Polysulfide Sulfoderivate der Schwefelsauerstoffsäuren sind, ist schon sehr oft bearbeitet, aber noch nicht gelöst. Das hauptsächlichste Resultat aller bisherigen Untersuchungen ist, durch chemische Eingriffe diese Frage zu entscheiden. Verf. konnte durch physikalisch-chemische Messungen an den Lösungen der Natriumsulfide sehr leicht zeigen, dass die Polysulfide nicht als sulfoschwefelsaure Salze aufgefasst werden dürfen, und dass die wässerigen Lösungen des sogenannten Natriumdisulfids und des Natriumtrisulfids als Mischungen des Monosulfids und der verhältnissmässig sehr beständigen Trisulfide aufgefasst werden müssen. Die Messungen bestanden in der Bestimmung der Hydrolyse, der Leitfähigkeit und der Lösungsfähigkeit für Schwefel.

Darstellung von Schwefelsäure D. R.-P. Nr. 122920 von J. Potut in Paris. Das bisherige Verfahren der Herstellung von Schwefelsäure im Gloverthurm leidet an dem Mangel, dass eine bedeutende Menge Salpetersäure unnöthig verbraucht wird, und dass ferner ein Theil der schwefligen Säure nicht zu Schwefel-

1) Münch. med. Wchschr. 1901, S. 2054.
2) Chem. Ztg. 1901, Rep. 225. 3) Ztschr. f. angew. Chem. 1901, S. 1022.

säureanhydrid oxydirt wird. Um diesen Mangel zu beseitigen, wird nach vorliegender Erfindung die durch einen Dampfstrahl zerstäubte Salpetersäure in das zwischen dem Gloverthurm und der nächsten Bleikammer befindliche Verbindungsrohr eingeleitet. Dadurch soll die gesammte Schwefligsäuregasmenge mit der Salpetersäure bei hoher Temperatur in innigste Berührung gebracht werden [1]).

Ueber den Nachweis von Selen in Schwefelsäure. Während Schlagdenhauffen und Pagel in einem französischen Fabrikate „reiner" Schwefelsäure, sowohl mit Salzsäure, als auch mit schwefliger Säure Selen nachweisen konnten, und daraus folgerten, dass die in der Technik angewendeten Methoden zur Reinigung der Säure von Arsen ungenügend sind, um die Säure auch selenfrei zu machen, fand Orlow [2]), dass sowohl deutsche (von Schering und Merck), als auch russische Säure keine Selenreaction geben. Er stellte fest, dass die Reaction mit schwefliger Säure sehr empfindlich und durchaus beweisend sei. Selbst bei 0,003 % Selengehalt (H_2SeO_3) tritt noch eine Rosafärbung und allmählich ein schwacher rother Niederschlag auf. Russische rohe Säure enthielt Selen, dessen Menge durch Wägung des Niederschlags zu 0,024 % bestimmt wurde. Französische Säure stand nicht zur Verfügung. Die von Schlagdenhauffen und Pagel empfohlene Verwendung von Codeïn zum Nachweise von Spuren von Selen verwirft Verfasser, da die Färbung durch andere Stoffe beeinflusst werden kann (Eisensalze, oxydirende Stoffe u. s. w.) und dass selbst reine Schwefelsäure mit Codeïn eine purpur-violette Färbung giebt.

Die Prüfung von Schwefelsäure auf Selen geschieht nach dem D. A.-B. IV bekanntlich mittelst Salzsäure und Natriumsulfit, mit denen die Säure sich nicht roth färben darf. Eine ganz ähnliche Reaction hat Ad. Jouve wahrgenommen, als er rohes Acetylengas auf Schwefelsäure einwirken liess. Es trat fast beständig eine mehr oder weniger intensive Rothfärbung auf. Dieselbe ist noch deutlich wahrnehmbar bei $^1/_{100000}$ Selen. Die Reduction der Selenverbindungen rührt nicht von sulfonirten Verbindungen her, denn wenn man reines Acetylen von Schwefelsäure absorbiren lässt, so entsteht keine Selenreaction. Die reducirende Wirkung hängt zum Theil ab von den Verunreinigungen des rohen Acetylengases, welches u. a. Schwefelwasserstoff, Phosphorwasserstoff und Siliciumwasserstoff enthält, die alle bedeutend reducirend wirken und ebenfalls die Farbreaction geben. Reines Acetylen nimmt jedoch auch theil an der Fällung des Selens, wie Verf. bewiesen hat. Die Empfindlichkeit der Reaction nimmt in Hinsicht auf das rasche Eintreten der Färbung zu, wenn das Acetylengas Salzsäuredämpfe enthält [3]).

Ueber die Eigenschaften und die Bestimmung der Alkalipersulfate; von B. Moreau [4]). Die Alkalipersulfate, welche in neuerer

1) Pharm. Ztg. 1901, 759. 2) Chem. Ztg. 1901, 66.
3) Bull. Soc. Chim. 1901; Rep. d. Chem. Ztg. 1901, 156.
4) Bull. des Sc. pharmacolog.; d. Apoth. Ztg. 1901, 383.

Zeit therapeutische Anwendung gefunden haben, sind nach der allgemeinen Formel SO_4M oder vielmehr $S_2O_8M_2$ zusammengesetzt. Das Kaliumpersulfat wurde zuerst von Marschall im Jahre 1891 durch Elektrolyse einer gesättigten Lösung von Kaliumbisulfat dargestellt. Das Kaliumsalz löst sich in Wasser zu 1,8 % bei 0°, das Natriumsalz zu 54 %, das Ammoniumsalz zu 58 % bei 8°. Es wurde bereits eine grosse Reihe von Persulfaten anorganischer wie organischer Basen dargestellt; solche von aromatischen Aminen und Anilin, Toluidin usw. konnten bisher noch nicht gewonnen werden. Die Alkalipersulfate wirken oxydirend. Sie machen aus den Haloidsalzen Chlor, Brom und Jod frei und oxydiren Eisenoxydulverbindungen, Manganate usw. Nach Untersuchungen von Hugounencq führen sie Harnsäure in Allantursäure und Harnstoff über und wandeln Bilirubin in Biliverdin um, zersetzen Albuminoide und scheiden aus Hämatin Eisenhydroxyd ab. Guajaktinctur wird bei Gegenwart von Alkali durch Ammoniumpersulfat blau gefärbt. In Lösungen von Kobalt- oder Nickelsalzen entsteht auf Zusatz von Kalilauge und Persulfat bei gewöhnlicher Temperatur ein schwarzer Niederschlag bezw. eine Schwarzfärbung, Kupferhydroxyd und Eisenhydroxyd werden durch Ammoniumpersulfat unter Bildung von Doppelsalzen rasch gelöst. α-Naphtol liefert damit in alkalischer Lösung eine dunkelviolette, β-Naphtol eine gelbliche Färbung. In Verbindung mit einer durch Schwefelsäure stark angesäuerten Kaliumpermanganatlösung ist Ammoniumpersulfat ein kräftiges Oxydationsmittel; das dabei sich entwickelnde Gas hat Ozongeruch und bläut Jodstärkepapier. Lässt man ein solches Gemisch auf Blut einwirken, so wird dieses sehr rasch zersetzt unter Abscheidung einer hellbraunen Masse auf einer farblosen Flüssigkeit. In trockenem Zustande sind die Persulfate sehr beständig, bei Zutritt von Feuchtigkeit werden sie zersetzt: $S_2O_8K_2 + H_2O = O + 2SO_4KH$. In therapeutischer Hinsicht wirken sie günstig auf den Stoffwechsel ein, regen den Appetit an, vermehren das Körpergewicht und heben die Kräfte des Kranken. Sie sind daher in Bezug auf ihre Wirkung den Arseniten und Vanadaten an die Seite zu stellen, sind aber weniger toxisch. Als antiseptische Mittel wurden die Persulfate von Richard Friedländer empfohlen. — Zur Bestimmung der Persulfate werden zwei Methoden angegeben. Die eine beruht auf der Titration des durch das Salz frei gemachten Jods nach der Gleichung: $S_2O_8(NH_4)_2 + 2SO_4H_2 + 2KJ = 2J + 2SO_4KH + 2SO_4NH_4H$. Zur Ausführung dieser Methode misst man in einem graduirten Cylinder 40 cc destillirtes Wasser ab, setzt 2 cc Schwefelsäure hinzu und löst in dieser Mischung 5 g Jodkalium. Man füllt dann auf 50 cc auf, setzt 0,25 g des zu prüfenden Persulfats hinzu, lässt eine halbe Stunde lang stehen und titrirt mittelst $^n/_{10}$-Natriumthiosulfatlösung das freigemachte Jod. 1 cc $^n/_{10}$-Natriumthiosulfatlösung entspricht 0,0135 g Kaliumpersulfat = 0,0119 g Natriumpersulfat = 0,0114 Ammoniumpersulfat. — Die zweite Methode gründet sich auf folgende Gleichung: $2S_2O_8(NH_4)_2 + As_2O_3 + H_2O = As_2O_5 + 4SO_4NH_4H$.

Man löst in 50 cc einer n/10-Natriumarsenitlösung (nach Mohr) 2 g Jodkalium und etwa 2 g Natriumbikarbonat, fügt 0,25 g des zu prüfenden Persulfats hinzu, schüttelt um, erhitzt bis zum schwachen Sieden, lässt 5 Minuten bei Siedetemperatur stehen, füllt nach dem Erkalten mit destillirtem Wasser wieder auf 50 cc auf und titrirt mit n/10-Jodlösung. Jeder Kubikcentimeter verbrauchter n/10-Natriumarsenitlösung entspricht denselben Mengen Persulfat, wie oben für Natriumthiosulfat angegeben wurde. Beide Methoden liefern zufriedenstellende Resultate. Handelt es sich um die Bestimmung eines Persulfats in stark saurer Lösung, so ist indessen die zuerst angeführte vorzuziehen.

Zur Bestimmung von Persulfaten lässt sich nach H. Imbert und A. Mourgues[1]) die Umsetzung benutzen, welche beim Zusammenbringen von Persulfaten mit Baryumnitrat stattfindet und nach folgender Gleichung verläuft: $M_2S_2O_8 + 2Ba(NO_3)_2 + H_2O = 2BaSO_4 + 2HNO_3 + 2MNO_3 + O$. Es wurden also von einem Molekül Persulfat 2 Moleküle Salpetersäure frei gemacht, welche durch Titration mit Normallauge bestimmt werden kann. Zur Ausführung der Bestimmung werden 0,2 g des Persulfates in einem Kölbchen in 20 cc Wasser gelöst mit Baryumnitrat im Ueberschuss versetzt und 6 Stunden am Steigrohr auf etwa 70—80° erhitzt. Nach Zusatz von Phenolphthaleïn wird dann mit Normallauge titrirt. Schneller noch kommt man zum Ziele, wenn man das Persulfat mit einer gemessenen Menge Normallauge erhitzt und den Ueberschuss an Lauge mit Normalsäure zurücktitrirt. Da die Umsetzung nach der Gleichung $M_2S_2O_8 + 2KOH = M_2SO_4 + K_2SO_4 + H_2O + O$ verläuft, lässt sich aus dem Verbrauch an Lauge der Gehalt des Persulfates leicht berechnen.

A. Gutbier[2]) veröffentlichte die Hauptergebnisse seiner Studien über *Tellur* bezw. über die Tellursäure. Der Tellursäure kommt nicht die Formel $H_2TeO_4 + 2H_2O$ zu, wie bisher angenommen wurde, sondern, wie aus den Bestimmungen der Gefrierpunktserniedrigung, sowie aus dem sonstigen Verhalten der Tellursäure, namentlich beim Erhitzen hervorgeht, die Formel H_6TeO_6, d. h. die beiden Moleküle Wasser sind nicht als Krystall- sondern als Constitutionswasser zu betrachten. Nach den Leitfähigkeitsbestimmungen des Verfassers ist die Tellursäure eine äusserst schwache Säure und in Lösung nur wenig dissociirt. Ihrem Säurecharakter nach steht sie mit H_2S und HCN auf gleicher Stufe. Die tellurige und die Tellursäure sowie deren Salze werden in neutraler, sauerer und alkalischer Lösung durch Hydrazinhydrat quantitativ zu Tellur reducirt. Das Kaliumtellurat existirt in zwei Modificationen: $K_2TeO_4 + 5H_2O$ und $K_2TeO_4 + 2H_2O$. Die Salze der Tellursäure werden durch Schmelzen in Salze der tellurigen Säure übergeführt. Die Salze der Tellursäure mit den Erden sind in krystallinischer Form nicht zu erhalten.

1) Bull. des sciences pharmacol. 1901, I, 277.
2) Ber. d. d. chem. Ges. 1901, 34, 2114.

Stickstoff.

Ueber die Bestimmung des Ammoniaks und Stickstoffs; von A. Villiers und E. Dumesnil[1]). Verff. schlagen vor, die volumetrische Bestimmung des NH_3 durch eine gravimetrische zu ersetzen und zwar das Ammoniak als Chlorammonium zur Wägung zu bringen, wobei der grössere Zeitverbrauch durch die vollkommene Exactheit der Resultate mehr wie genügend ausgeglichen wird. Man destillirt das NH_3 wie üblich über, fängt es aber nicht in titrirter H_2SO_4, sondern in einer beliebigen Menge Salzsäure von beliebiger Concentration auf, dampft die Lösung des NH_4Cl zuerst auf dem Wasserbade oder über einer kleinen Flamme auf 25 bis 20 cc ein, spült die Flüssigkeit dann in einen 100 cc Erlenmeyer-Kolben und erhitzt diesen etwa 20 Stunden lang im Trockenschrank auf 105°. Innerhalb dieser Zeit haben sich das Wasser und die überschüssige Salzsäure verflüchtigt, ohne das zugleich der geringste Verlust von NH_4Cl stattgefunden hätte. Man wägt den Kolben nach dem Erkalten und erhält durch Multiplication des Gewichts des gefundenen NH_4Cl mit 0,31775 oder 0,26168 das entsprechende Gewicht an freiem Ammoniak oder Stickstoff. Man muss natürlich dafür Sorge tragen, dass bei der Destillation keine Natronlauge mit übergerissen wird, dass die verwendete Natronlauge allein bei der Destillation keine Spur Ammoniak entwickelt und das die verwendete Salzsäure ohne jeden Rückstand flüchtig ist.

Zur Darstellung von Ammoniak aus Seeschlick wird dieser nach einem Patente der Deutschen Ammoniakwerke in trockenem oder feuchtem Zustande, event. unter Ueberleiten von Wasserdampf erhitzt und destillirt. Man erhält dabei auf 1000 Theile Seeschlick 100 Theile Ammoniak, auf Sulfat bezogen, und kann die Ausbeute noch dadurch steigern, dass man vor dem Erhitzen Alkalien, alkalische Erden oder deren Carbonate zusetzt [2]).

Darstellung von festem Ammoniak. D. R.-P. 124976 für Chemische Fabrik Bettenhausen Marquart & Schulz in Bettenhausen bei Kassel. Wie man in neuerer Zeit Spiritus und Benzin durch Zusatz von Seife, Harzen u. dergl. in feste oder gelatinöse Form gebracht hat, so ist dies nunmehr auch mit Ammoniak geschehen. Versuche haben ergeben, dass man ein technisch verwerthbares, hochprocentiges festes Ammoniak erhält, wenn man 3—5 Th. stearinsaures Natrium in 10 Th. wässrigem Ammoniak unter schwachem Erwärmen löst und die Lösung sofort unter beständigem Umrühren in 85—90 Th. 30%igem Ammoniak, das auf etwa 40° erwärmt ist, giesst. Nach kurzer Zeit erstarrt die Flüssigkeit zu einer festen Masse, welche annähernd die Consistenz des festen Paraffins besitzt. Wendet man stearinsaures Kalium oder andere Alkalisalze der Stearinsäure an, so bedarf man eines erheblich grösseren Zusatzes, um dasselbe Resultat zu

1) Compt. rend. 130, 578. 2) Chem. Ztg. 1900, 1041.

erreichen. Schon beim Liegen an der Luft, schneller bei schwachem Erwärmen, giebt das feste Ammoniak seinen gesammten Ammoniakgehalt wieder ab, und es hinterbleibt ein nur geringer Rückstand von stearinsaurem Natrium[1]).

Eine Verunreinigung von Ammoniakflüssigkeit mit Arsen konnte O. Gottheil[2]) constatiren. Im D. A.-B. IV wird auf einen etwaigen Arsengehalt nicht geprüft. Verf. hält es deshalb für wünschenswerth, dass die Prüfungsvorschrift des Arzneibuches dahin abgeändert würde, dass die Ammoniakflüssigkeit auch nach dem Ansäuern mit Salzsäure mit Schwefelwasserstoff keine Färbung oder Niederschlag geben darf.

Zur Bestimmung von Nitriten neben Nitraten empfiehlt Pellet[3]) die Zersetzung der Nitrite durch Ferroammoniumsulfatlösung (5 g : 25 cc) und Essigsäure, wodurch die Nitrate nicht angegriffen werden. Die Menge dieser erhält man dann durch einen weiteren Zusatz von Salzsäure. L. de Koninck, welcher die Methode nachprüfte, fand, dass thatsächlich die Nitrate durch Ferroammoniaksulfat-Essigsäure nicht angegriffen werden, die Nitrite aber sehr energisch. Zur völligen Zersetzung der Nitrate muss man dann 30 bis 40 cc rauchende Salzsäure zusetzen. Eine bei der Zersetzung der Nitrite vielleicht eintretende Nebenreaction zwischen den Nitriten und dem Ammoniumsalz, wodurch Stickstoff frei wird, ist bedeutungslos, weil das erhaltene Gasvolumen nach beiden Reactionen gleich ist. Bei der Verwendung von Chlorammonium statt des Ferroammoniumsulfates zur Bestimmung der Nitrite tritt Stickstoffentwickelung ein. Es wird aber genau dasselbe Volumen Gas erhalten.

Phosphor.

Das Arbeiten mit weissem Phosphor. Die schon lange bekannte Eigenschaft des Terpentinöles, die Phosphoroxydation und damit die Erzeugung von Phosphordämpfen zu unterdrücken, ist von Thorpe im britischen Staatslaboratorium durch folgende Versuche bestätigt worden: 1. Eine bestimmte Menge Luft wurde mit gewöhnlichem Phosphor in Berührung gebracht. Nach 18 Stunden war aller Sauerstoff (18 %) absorbirt. 2. Derselben Luftmenge wurden 2 Tropfen Terpentinöl zugesetzt, bevor sie mit Phosphor zusammengebracht wurde; jetzt wurden nur 3,4 % Sauerstoff absorbirt. 3. Der zweite Versuch wurde mit viel weniger Terpentinöl wiederholt, jedoch für möglichst vollkommene Mischung des Oeles mit der Luft gesorgt. Jetzt war nach 18 Stunden noch keine Verringerung der Luftmenge zu merken, also noch kein Sauerstoff absorbirt. 4. Um zu zeigen, eine wie geringe Menge Terpentinöl genügt, um die Oxydation zu verhindern, wurden 10 mg Terpentinöl mit 1 Liter Luft gut vermischt und das Gemisch der Wirkung von Phosphor ausgesetzt. Nach 18 Stunden

1) Pharm. Ztg. 1901, 916. 2) Pharm. Ztg. 1901, 992.
3) Chem. Ztg. 1900, Rep. 339.

war noch kein Sauerstoff absorbirt und auch noch kein Dampf erzeugt worden. Man hat früher diese Eigenschaft des Terpentinöles benutzt, indem man es als Schutzmittel gegen die Nekrose gebrauchte. Thorpe hat indes keine einzige Fabrik weder auf dem Continente noch in England getroffen, die das Mittel benutzte. Nur die besonderen Schutzvorschriften in Ungarn bestimmen, dass 5 % Terpentinöl der Phosphormasse zugesetzt und dass mit Terpentinöl getränkte Lappen in den Misch-, Tunk- und Packräumen aufgehängt werden müssen.

Nach Untersuchungen von Wegscheider und Kaufler[1]) sind *rother und gelber Phosphor* nicht einfach polymorphe Formen des Phosphors, sondern chemisch verschiedene, isomere oder polymere Modificationen.

Arsenfreien Phosphor stellen Noelting und Feuerstein[2]) durch Destillation von käuflichem Phosphor mit Wasserdampf dar. In einen Kolben von 3—4 Liter bringt man 100 g gewöhnlichen Phosphor und etwa 0,5 Liter Wasser. Der Kolben steht in Verbindung mit einem Dampferzeuger, einem Kohlensäureapparate und einem Kühler, an welchem ein Vorstoss angebracht ist, der in einem zum Theil mit Wasser gefüllten Kolben unter die Oberfläche des Wassers mündet, welches auf etwa 30° erwärmt ist. Zunächst wird durch einen Kohlensäurestrom die Luft aus dem Apparate verdrängt, dann wird Wasserdampf durch den Kolben mit Phosphor geleitet. Letzterer geht mit den Wasserdämpfen über und sammelt sich in der Vorlage. Der erst übergegangene Phosphor enthielt noch Spuren von Arsen (ob übergegangen oder übergespritzt, ist noch unentschieden); eine wiederholte Destillation lieferte absolut arsenfreien Phosphor. Derselbe lieferte, genau nach der Vorschrift von Fittica — angebliche Umwandlung von Phosphor in Arsen — mit Ammoniumnitrat behandelt, keine Spur Arsen.

Phosphorsäurebestimmung als Phosphorsäure-Molybdänsäureanhydrid. A. Seyda[3]) gelangt auf Grund einer umfangreichen Arbeit über diesen Gegenstand zu folgenden Schlüssen: 1. Bei der Bestimmung der Phosphorsäure als Phosphorsäure-Molybdänsäureanhydrid kommt als einzige Fehlerquelle das Mitfallen von freier Molybdänsäure in Betracht. 2. Bei überschüssiger Molybdänlösung ist ein Mitreissen von freier Molybdänsäure bei einmaliger Fällung mit absoluter Sicherheit nicht zu vermeiden. 3. Ein Mitreissen von freier Molybdänsäure wird bei einmaligem Fällen am sichersten durch 1/4 stündiges maschinelles Ausrühren der Molybdänmischung bei Zimmertemperatur verhütet; zweckmässig ist dabei ein Zusatz von 20 cc 10 %iger Citronensäure = 2 g. Für eisenfreie Lösungen liegt hierbei die Maximaltemperatur bei 30°, für eisenhaltige bei 20°. Bei eisenhaltigen

1) Ztschr. f. angew. Chem. 1901, Nr. 27.
2) Ber. d. D. chem. Ges. 1900, 2684.
3) Chem. Ztg. 1901, Nr. 72; d. Pharm. Ztg. 1901, S. 888.

Flüssigkeiten muss der Molybdänniederschlag ausserdem 15 Minuten nach beendetem Ausrühren filtrirt werden. 4. Von mitgerissener Molybdänsäure reinigt man den Phosphormolybdänniederschlag am praktischsten in der Weise, dass man ihn aus seiner ammoniakalischen Wiederauflösung, versetzt mit 50 bis 100 cc der verdünnten Molybdänlösung, mit Salpetersäure heiss wieder ausfällt. Unter Umständen ist dieses Reinigungsverfahren nochmals zu wiederholen. Die hierbei angewandten Reagentien müssen in richtiger Concentration und in genau bemessenen Mengen zugesetzt werden. 5. Das Filtriren des Molybdänniederschlages kann heiss, ebenso das Auswaschen desselben mit heisser Waschflüssigkeit von 60—80° geschehen. Das Filtrat nebst Waschwasser ist zur Controle event. Verluste an Phosphorsäure zweckmässiger Weise 24 Stunden lang aufzubewahren. 6. Zum Abspülen des Niederschlages von den Wandungen des Porcellan-Goochtiegels ist Alkohol (von 95%) zu verwenden. 7. Die Ueberführung des Niederschlages in das Anhydrid ist dann erst als einwandfrei zu betrachten, wenn das Glühprodukt nicht nur an der Oberfläche, sondern auch an seiner unteren Seite gleichmässig schwarze Farbe und krystallinische Beschaffenheit zeigt.

Für die Bestimmung der Phosphorsäure als Phosphormolybdänsäureanhydrid nach Woy empfehlen Shermann und St. John Hyde[1]) folgendes modificirte Verfahren. Die Lösung, welche 0,2—0,5 g der Substanz enthält, wird mit 25 cc Ammoniak (spec. Gew. 0,90) versetzt, mit Salpetersäure neutralisirt und 5—8 cc conc. Salpetersäure (spec. Gew. 1,42) im Ueberschuss zugegeben Die Lösung wird dann auf 150 cc gebracht, auf 50° C. im Wasserbade erwärmt und auf dieser Temperatur erhalten, während tropfenweise unter anhaltenem Rühren eine neutrale 3%ige Ammoniummolybdatlösung, etwa 20 cc, im Ueberschuss, zugesetzt wird, 10 Minuten stehen gelassen und in einen Porcellan-Goochtiegel abgegossen. Der Niederschlag wird 3 Mal durch Decantiren mit 50—70 cc und auf dem Filter mit 200—250 cc einer kalten Mischung von 1 Theil conc. Salpetersäure mit 100 Theilen Wasser gewaschen. Dann wird er nach Woy's Vorschrift geglüht, wobei $P_2O_5.24MoO_3$ zurückbleibt.

Arsen.

Verbreitung, Ausscheidung und Ursprung des Arsens bei den Thieren; von Armand Gautier[2]). Kürzlich hatte der Verf. nachgewiesen, dass in erster Linie die Schilddrüse, in zweiter Linie die Thymusdrüse, die Haut und das Gehirn gewisser Thiere Arsen als normalen Bestandtheil enthalten, und dass dieses Element sich dort vor allem, wenn auch nicht ausschliesslich, in der Form von jodhaltigen Nukleïnkörpern vorfindet. Er hat nunmehr seine Untersuchungen über die An- oder Abwesenheit des Arsens auf alle

1) Chem. Ztg. 1900, Rep. 329. 2) Compt. rendus 130, 284—91.

Organe ausgedehnt. Es wurden pro 100 g frischer Substanz: in der Schilddrüse 0,75 mg, in der Milchdrüse 0,13 mg, im Gehirn sehr wechselnde Mengen oder auch gar kein Arsen, in der Thymusdrüse zwar nicht bestimmbare, aber deutlich erkennbare Spuren und endlich in den Haaren, Nägeln, anderen Hornsubstanzen, in der Haut, Milch, in den Knochen in der Reihenfolge der Aufzählung abnehmende, geringe Mengen von Arsen gefunden. Arsenfrei dagegen waren: Leber, Niere, Milz, die Muskeln, Hoden, das Sperma, die Hypophysis-Drüse, Pankreas-Drüse, die Magen- und Darmschleimhaut, die Lymphgefässe führenden Gewebe, die Speicheldrüsen, Nebennieren, Ovarien, der Uterus, das Knochenmark, Blut, der Urin und die Fäces. Aus diesen Untersuchungen kann gefolgert werden, dass das Arsen zum grossen Theil durch die Haut, Haare, Nägel und andere Epidermisorgane ausgeschieden wird. Eine unbedeutende Spur tritt innerhalb 24 Stunden zusammen mit den Verdauungsproducten aus. — In den Körper gelangt das Arsen durch eine Reihe von pflanzlichen Nahrungsmitteln, welche sämmtlich Spuren von Arsen enthalten, z. B. die Steckrübe, der Kohl, die Kartoffel und vermuthlich verschiedene Getreidearten, wenn letztere auf mehr oder weniger pyrithaltigem Boden gewachsen sind. Im Brot, Fleisch, Fisch und in den Eiern fand Verf. kein Arsen. Das Arsen vertritt demnach den Phosphor, selbst in den nukleïnreichsten Geweben, nur selten und in ganz geringem Verhältniss. Diese Substitution findet ausschliesslich statt in ganz speciellen Organen, welche dieses Metalloïd anhäufen, wie die Schilddrüse, Thymusdrüse, Milchdrüse, Haut etc. in denen das Arsen eine noch unbekannte, aber wichtige Rolle spielt. Was den toxikologischen Nachweis des Arsens anbetrifft, so genügt es, darauf hinzuweisen, dass sich dieses Element bei den Menschen in den vorher erwähnten Organen, mit Ausnahme der Schilddrüse, Milchdrüse und Thymusdrüse, nur in Spuren findet und dass gerade diejenigen Theile, welche bei der gerichtlichen Analyse in erster Linie untersucht werden, völlig arsenfrei sind. In den Fällen, wo infolge der eingetretenen Verwesung sich das Arsen der oben erwähnten Organe über den ganzen Körper verbreitet hat, ist es, da es sich um höchstens 0,34 mg auf durschnittlich 68 kg Körpergewicht handelt, nicht mehr nachweisbar.

Neue Methode zur Bestimmung des Arsens; von O. Ducru [1]). In einer schwach ammoniakalischen, an Ammonsalzen reichen Lösung kann das Arsen, wie Verfasser gefunden hat, durch Kobaltsalze vollständig gefällt werden. Es lässt sich hierauf eine neue Arsenbestimmungsmethode gründen. Das Kobalt muss sich in deutlichem Ueberschuss (etwa die $1\frac{1}{2}$ fache Menge der Theorie) befinden, die Flüssigkeit schwach ammoniakalisch (etwa 3 % einer 20 % igen Ammoniakflüssigkeit) sein und reichlich Chlorammonium, bezw. Ammonacetat (100 g pro Liter) enthalten. Die nöthigen Reagenzien sind folgende: 1. Eine Kobaltchlorürlösung, die 75 g

1) Compt. rend. 131, 886.

krystallisirtes Salz auf 1 Liter enthält; auf 100 mg Arsen nimmt man 10 cc dieser Lösung. — 2. Eine Ammoniumacetatlösung, welche man durch Sättigen 40%iger Essigsäure mit 20%iger Ammoniakflüssigkeit bis zum Eintritt einer schwach alkalischen Reaction erhält. Zur Ausführung der Bestimmung concentrirt man die Arsenlösung auf ein kleines Volum, zersetzt etwa vorhandene Alkalicarbonate durch Salzsäure und neutralisirt die Flüssigkeit mittels Ammoniak bei Gegenwart von Lackmus. Andererseits bringt man in einen Erlenmeyerkolben die nöthige Menge der Kobaltlösung, giebt Ammoniumacetatlösung und 3 Volumprocent 20%iger Ammoniakflüssigkeit hinzu, setzt darauf die Arsenlösung zu und erhitzt das Ganze auf dem Wasserbade. Nachdem die Krystallisation beendigt ist, lässt man die Flüssigkeit erkalten, sammelt den Niederschlag nach einigen Stunden auf einem Filter und wäscht ihn dort mit kaltem Wasser aus. Man kann die in dem Niederschlag enthaltene Arsenmenge auf dreierlei Weise ermitteln. — 1. Man sammelt den Niederschlag auf einem gewogenen Filter und trocknet ihn bei 100° bis zum constanten Gewicht. Der Niederschlag besteht aus dem Monoammoniumkobaltarseniat $(AsO_4)_2Co_3 + NH_3 + 7H_2O$, sein Gewicht, mit 0,2508 multiplicirt, ergiebt das des Arsen — 2. Man bringt den Niederschlag möglichst vollständig in einen Porcellantiegel, löst den im Filter verbliebenen Rest in verdünnter heisser HNO_3 und giebt die Lösung zu dem Niederschlag in den Tiegel. Man dampft auf dem Wasserbade zur Trockne, indem man gegen das Ende mehrmals concentrirtes HNO_3 zusetzt und glüht sodann den Rückstand vorsichtig, zum Schluss bei Dunkelrothglut, bis zum constanten Gewicht. Dieses Verfahren ist weniger genau, als das erste, da man leicht etwas zu viel Arsen findet. Das Gewicht des Glührückstandes mus mit 0,3139 multiplicirt werden. — 3. Man löst den Niederschlag auf dem Filter in verdünnter, heisser Salzsäure, entfernt das Arsen nach der Wöhlerschen Methode, bezw. fällt das Kobalt durch Natronlauge und Brom und scheidet das Kobalt aus seiner ammoniakalischen, schwefelsauren Lösung elektrolytisch ab. Das Gewicht des metallischen Kobalts wird mit 0,8518 multiplicirt. — Die Resultate sind genau und die Methode allem Anschein nach zur allgemeinen Anwendung geeignet.

Die Titration arseniger Säure mit Permanganat lässt sich nach O. Kühling[1]) schnell und glatt in saurer Lösung ausführen. Die arsenige Säure wird durch Erwärmen mit 30 bis 40%iger Schwefelsäure in Lösung gebracht, die mit Wasser verdünnnte Lösung bis fast zum Sieden erhitzt und nunmehr das Permanganat anfangs rasch, später langsamer hinzugegeben. Die Oxydation ist beendigt, sobald die Rothfärbung 1 bis 2 Minuten stehen bleibt. Das Permanganat wird vorher auf Tetraoxalat, $C_2HO_4K + C_2H_2O_4 + 2H_2O$ eingestellt; 254 Th. desselben ent-

1) Ber. d. D. chem. Ges. 1901, 404.

sprechen in saurer Lösung 198 Th. As_2O_3, in alkalischer nur $198 \times \frac{3}{5}$ Th.

Astruc und Tarbouriech[1]) studirten die *Acidimetrie der Arsensäure.* Sie fanden, dass 1 Mol. Arsensäure gegen Methylorange gesättigt wird durch 1 Mol. Kali, Natron und Ammoniak und durch $^1/_2$ Mol. Baryt, Strontian oder Kalk. Die Operation giebt, in der Kälte oder in der Wärme ausgeführt, stets identische Resultate. Im ganzen bietet die Sättigung der Arsensäure und die der Phosphorsäure durch die Alkalien keinen merklichen Unterschied. Dagegen weicht sie bei den Erdalkalibasen in mehreren Punkten ab. Im besonderen wird das in der Kälte in verdünnter Lösung mit Arsensäure erhaltene Trimetallsalz in Gegenwart von Alkalien und Erdalkalichlorid im Ueberschusse in Dimetallsalz umgewandelt, sobald man den Ueberschuss der Base durch eine titrirte Säure sättigt; dies findet bei der Phosphorsäure nicht statt.

Von Weiland und Lehmann[2]) wurden ausführliche Untersuchungen über die *Einwirkung von Alkalien auf Arsenpentasulfid* mitgetheilt. Dieselbe soll bekanntlich nach Berzelius so verlaufen, dass sich As_2S_5 in Alkalien zu den Endgliedern Arsenat und Sulfarsenat auflöse. Die Untersuchung der Verff. führte jedoch zu folgenden Ergebnissen. Beim Auflösen von As_2S_5 in Natronlauge, Kalilauge, Ammoniak und Baryumhydroxyd bilden sich nicht Sulfarsenat und Arsenat, sondern Sulfarsenat und Sulfoxyarsenate und zwar Monosulfoxyarsenat und Disulfoxyarsenat. Die Reaction verläuft nach der Gleichung: $4As_2S_5 + 24KOH = 3K_3AsS_4 + 3K_3AsS_3O_2 + 2K_3AsSO_3 + 12H_2O$. Die Frage jedoch, ob sich nicht etwa zuerst andere Salze bilden, welche sich in obige umlagern, ist noch nicht entschieden. 2. Bei der Einwirkung von Natronlauge auf ein Gemenge von Arsentrisulfid (1 Mol. As_2S_3) und Schwefel (2 At. S) entstehen dieselben Salze, besonders Disulfoxyarsenat $Na_3AsS_2O_2$, welches sich auf diese Weise leicht darstellen lässt. 3. Die in der Litteratur verbreitete Angabe, dass Säuren aus einer Lösung von Arsenpentasulfid in Laugen wieder alles Arsen als As_2S_5 fällen, trifft nicht zu, da die bei der Lösung entstehenden Sulfoxyarsenate von Säuren in der Kälte nur theilweise, beim Kochen aber unter Bildung von arseniger Säure zersetzt werden, welche gelöst bleibt. 4. Bei der Einwirkung von Natronlauge auf Arsentrisulfid bilden sich unter Abscheidung von Arsen Sulfarsenat, Mono- und Disulfoxyarsenat. Die umgekehrte Reaction — Einwirkung von Natriumsulfid auf arsenige Säure — führt, wie Preis gefunden hat, ebenfalls unter Arsenabscheidung zur Bildung von Sulfoxyarsenaten.

Nach Untersuchungen von Mc. Cay[3]) entstehen hauptsächlich Sulfarsenat und Monosulfoxyarsenat neben nur kleinen Mengen des disulfoxyarsensauren Salzes.

1) Chem. Ztg. 1901, 615. 2) Ztschr. f. anorg. Chem. 1901, 322.
3) Ztschr. f. anorg. Chem. 1900 459.

W. H. Lauchlan[1]) berichtete über die Darstellung einiger *Sulfoxyarseniate*. 1. Ammoniumsulfoxyarseniate. Durch Schmelzen von Arsentrioxyd mit Schwefel, Behandeln des Productes, welches zuvor pulverisirt wurde, mit Ammoniaklösung und Versetzen des Filtrates mit Alkohol wurde das tertiäre Ammoniumsalz erhalten, welches sich als Oel abschied. Durch Abkühlen mit Eis wurde es in eine krystallinische Masse umgewandelt. Bei weiterem Zusatze von Alkohol zu der nach der Abscheidung des Oeles hinterbliebenen Flüssigkeit schied sich das secundäre Ammoniumsalz als krystallinischer Niederschlag ab. Die Bildung der beiden Salze spielt sich nach folgenden Formeln ab: $As_2O_3 + S_2 + 6NH_4OH = 2(NH_4)_3AsO_3S + 3H_2O$; — $As_2O_3 + S_2 + 4NH_4OH = 2(NH_4)_2HAsO_3S + H_2O$. 2. Einwirkung von Alkalien auf Arsentrisulfid und Schwefel. Verfasser bestätigt die Beobachtung Mc. Cays, dass die Einwirkung von Alkalien auf ein Gemisch von Arsentrisulfid und Schwefel ($As_2S_3 : S_2$) zur Bildung von Sulfo- und Sulfoxyderivaten führt. Eingehender wird die Einwirkung von NaOH sowie die von $Ba(OH)_2$ auf obiges Gemisch von Arsentrisulfid und Schwefel behandelt.

Antimon.

Das Atomgewicht des Antimons wurde neuerdings von G. Cl. Friend und E. F. Smith[2]) im Mittel von 8 Bestimmungen zu 120,353 (Sauerstoff = 16) gefunden, indem man auf Antimonylkaliumtartrat Salzsäure einwirken liess; Antimonyloxyd kann aus seinen Verbindungen bekanntlich in einem Chlorwasserstoffstrom vollkommen ausgetrieben werden.

Vollständig reiner *Antimonwasserstoff* SbH_3 war bisher nicht erhalten. Stock und Doht[3]) stellten ihn dar durch Condensation in einem dünnwandigen engen U-Röhrchen, dass in flüssiger Luft gekühlt wurde. Die oberen Theile der beiden Schenkel waren durch ein Querrohr verbunden; ein Dreiweghahn gestattete, beim Wiederverdampfen des verflüssigten Antimonwasserstoffes den einen Schenkel an seinem oberen Theile direct mit dem anderen zu verbinden. Dadurch wurde der Wasserstoff beim Ansteigen des 60 mal schwereren Antimonwasserstoffes in beiden Schenkeln des U-Rohres rasch und gleichmässig verdrängt. Der reine Antimonwasserstoff zeigt einen sehr charakteristischen, dumpfigen, schwach an H_2S erinnernden Geruch, ganz verschieden von dem des Arsen- oder Phosphorwasserstoffes. Der elelektrische Funke bewirkt augenblicklichen Zerfall in Antimon und Wasserstoff unter Explosion.

Eine Methode zur *volumetrischen Antimonbestimmung* in salzsaurer Lösung mit Permanganat, welche auf alle in der Praxis vorkommende Fälle anwendbar ist, wurde von O. Petriccioli und Max Reuter[4]) mitgetheilt. 0,5 bis 1 g (bis 5 g je nach dem

1) Ber. d. D. chem. Ges. 1901, 2166. 2) Journ. Amer. Chem. Soc. 1901, 23, 502; durch Chem. Ztg. Repert. 1901, 255. 3) Ber. d. D. chem. Ges. 1901, 2339. 4) Ztschr. f. angew. Chem. 1901, 1179.

Antimongehalt) der fein gepulverten und gebeutelten Substanz werden in einem Becherglas mit 50 cc heissem Wasser und 50 cc reiner concentrirter Salzsäure übergossen. Es ist darauf zu achten, zuerst das Wasser und dann die Säure zuzugeben, wodurch die Auflösung bedeutend beschleunigt wird. Man erwärmt auf etwa 70°, bis alles Antimon in Lösung gegangen ist, was je nach der Menge eine halbe bis eine Stunde dauert. Man filtrirt, wäscht anfangs mit salzsäurehaltigem, später mit destillirtem Wasser aus, verdünnt das Filtrat durch Zusatz von etwas Weinsäure auf etwa $^3/_4$ Liter, erwärmt auf 60 bis 70° und fällt das Antimon als Sulfid. Letzteres sammelt man auf einem Filter, wäscht mit schwefelstoffhaltigem Wasser nach und spült dann den ganzen Niederschlag in das ursprüngliche Fällungsgefäss mit heissem Wasser zurück, löst das Sulfid in etwa 50 cc concentrirter Salzsäure und erwärmt so lange, bis kein Schwefelwasserstoff mehr entweicht, was leicht daran zu erkennen ist, dass auf Zusatz von kaltem Wasser bei Anwesenheit desselben sofort der charakteristische Niederschlag von Sb_2S_3 orangeroth entsteht, während sonst die milchige Trübung von basischem Chlorid zu erkennen ist. In letzterem Falle verdünnt man so lange mit Wasser, bis die bekannte Trübung auftritt, bringt dieselbe durch tropfenweisen Zusatz von verdünnter Salzsäure eben in Lösung und titrirt mit Permanganatlösung, deren Titer ein ganz beliebiger sein kann. Die Berechnung geschieht nach folgender Gleichung: $5SbCl_3 + 16HCl + 2KMnO_4 = 5SbCl_5 + 2KCl + 2MnCl_2 + 8H_2O$. Eine Permanganatlösung aus 5,27 g chemisch reinem Permanganat, zu 1 Liter aufgelöst, ist zu empfehlen, da von dieser je 1 cc bei Anwendung von 1 g Substanz genau 1 % Sb angiebt.

Maassanalytische Bestimmung des Antimons neben Zinn führt M. Rohmer[1]) folgendermaassen aus. Das im gewöhnlichen Gange der Analyse erhaltene Gemisch der Sulfide von Zinn und Antimon wird in einen schief gestellten Rundkolben von 300—500 cc Inhalt gebracht und in starker Salzsäure und Kaliumchlorat gelöst. Nach dem Wegkochen des Chlors versetzt man mit 1 g KBr und wässeriger schwefliger Säure und kocht bis zur Entfernung der letzteren. Nach dem Erkalten fügt man viel Weinsäure hinzu, neutralisirt mit Natriumbikarbonat, versetzt mit $^1/_{10}$-Normaljodlösung im Ueberschuss und in gemessener Menge, fügt etwas Stärkelösung hinzu und titrirt zurück mit äquivalenter Natriumthiosulfatlösung. Bei dieser Oxydation des Antimontrioxyds zu Antimonsäure ist die Gegenwart von Zinn nicht hinderlich.

Wismuth.

Ueber die elektrolytische Bestimmung des Wismuths; von Dmitry Balachowsky[2]). Zur Erzielung eines an der Kathode fest haftenden, metallischen Niederschlages von Wismuth, der ohne Verlust gewaschen und getrocknet werden kann, müssen

1) Ber. d. D. chem. Ges. 1901, 1565. 2) Compt. rend. 151, 179—182.

folgende Vorbedingungen erfüllt sein. 1. Geringe Acidität der Lösung, 2. Abwesenheit grösserer Mengen von Chlor, Brom und Jod, 3. geringe Stromdichte (Maximum 0,06 Amp. ND_{100}), 4. rauhe Elektroden. — Zur Ausführung der Bestimmung nimmt man 0,5—0,8 g Sulfat oder Nitrat, aber kein Chlorid, löst das Salz in 5—6 cc Salpetersäure und verdünnt die Lösung mit 150 cc Wasser. Man setzt pro Kubikcentimeter HNO_3 0,7—1 g Harnstoff hinzu und elektrolysirt in einer rauhen Classenschen Schaale bei etwa 60° 6—8 Stunden lang mit Hilfe eines Stromes von 0,03 bis 0,04 Amp. ND_{100} und 1,5—1,9 Volt. Gegen Ende der Bestimmung steigert man vortheilhaft die Stromstärke auf 0,08 Amp. und 2 Volt. Man überzeugt sich durch H_2S oder eine dritte Elektrode von der Vollständigkeit der Fällung. Man wäscht den Niederschlag, ohne den Strom zu unterbrechen, zuerst mit Wasser und dann mit Alkohol und trocknet ihn bei 100°. Ausserhalb des Bades wird das Metall selbst im Laufe mehrerer Tage nicht merklich oxydirt, während der Elektrolyse ist es dagegen sehr leicht oxydirbar und eine geringe Steigerung der Stromintensität genügt bereits, um Oxydbildung hervorzurufen. — Man kann die Bestimmung auch in gleicher Weise in einer verkupferten Platinschaale ausführen. Weiter kann der Harnstoff durch Formaldehyd oder Acetaldehyd ersetzt werden. In diesem Fall kann gegen das Ende der Operation eine geringe Oxydation stattfinden, die man beseitigt, indem man die Stromdichte und Spannung etwas vermindert, 1,5—2 cc Aldehyd hinzufügt und auf 80° erwärmt. Man beendigt sodann die Analyse bei einer Stromstärke von 2 Volt. und 0,05 Amp.

Darstellung von Wismuthhydroxyd. Wismuthoxyd ist bekanntlich bei Gegenwart von Glycerin in Kalilauge löslich. Auf diese Thatsache gründet P. Thibaut ein Verfahren zur Herstellung eines weissen, gallertartigen Wismuthhydroxyds, welches besonders zur Gewinnung der Wismuthsalze organischer Säuren — Salicylsäure, Benzoësäure, Gallussäure u. a. — sehr geeignet sein soll. Man mischt 20 Theile krystallisirten Wismuthnitrats mit 30 Theilen Glycerin von 30° Bé., fügt nach und nach 100 Theile Wasser hinzu, filtrirt und giesst die Lösung in Kalilauge. Man setzt dann verdünnte Schwefelsäure hinzu, dass die Flüssigkeit nur noch schwach alkalisch reagirt, und wäscht den entstandenen Niederschlag gut aus [1]).

Ueber die Darstellung krystallisirter Wismuthsalze; von A. de Schulten [2]). Zur Darstellung des Wismuthoxychlorids BiOCl löst man 3 g Wismuthoxyd in 300 cc Salzsäure vom spec. Gew. 1,05, erhitzt zum Sieden, setzt 2,5 Liter siedendes Wasser hinzu, filtrirt und erhitzt das Filtrat solange, bis sich der Niederschlag wieder gelöst hat. Beim Erkalten krystallisirt das Oxychlorid in quadratischen, farblosen, durchsichtigen Krystallen vom spec. Gew. 7,717 (bei 15°) aus. Das Wismuthoxybromid BiOBr er-

1) Bull. commerc. 2) Bull de la Soc. chim. de Paris (3), 23, 156—58.

hält man auf analoge Weise. Man löst 3 g Wismuthoxyd in 50 cc HBr vom spec. Gew. 1,38, erhitzt die Flüssigkeit zum Sieden, setzt 1500 bis 1600 cc siedendes Wasser hinzu und erhitzt, bis sich der Niederschlag wieder gelöst hat. Beim Erkalten der Flüssigkeit scheidet sich eine geringe Menge des Oxybromids in quadratischen, farblosen, durchsichtigen Krystallen ab, die bei 15° ein spec. Gew. von 8,082 besitzen. Zur Darstellung des Wismuthoxyjodids BiOJ löst man 0,25 g Wismuthoxyd in 40 cc HJ vom spec. Gew. 1,2, verdünnt die Lösung mit 6 Liter kaltem Wasser und erhitzt die Flüssigkeit auf dem Wasserbad. In dem Maasse, wie die Temperatur steigt, scheiden sich schön ausgebildete, quadratische, durchsichtige, kupferfarbene Krystalle vom spec. Gew. 7,992 (bei 15°) aus.

Zur Darstellung von Wismuthsalzen lassen sich vortheilhaft Lösungen von Mannitverbindungen des Wismuths verwenden, welche man nach Vanino und Hauser[1]) erhält, wenn man Wismuthnitrat mit Mannit im molekularen Verhältniss mit einander verreibt und die nach einiger Zeit entstehende klebrige Masse in Wasser auflöst.

Bor.

Eine neue Methode zur gewichtsanalytischen Bestimmung von Borsäure theilte A. Partheil[2]) auf der Naturforscher-Versammlung zu Hamburg mit. Das Verfahren beruht darauf, dass es möglich ist, aus Lösungen von Borsäure dieselbe mit Aether quantitativ zu extrahiren. Durch Verdunstenlassen des Aethers im Vacuum über Schwefelsäure bleibt dann die Borsäure ohne jeden Verlust als BO_3H_3 zurück und kann als solche gewogen werden. Salpetersäure und Schwefelsäure dürfen in der Borsäurelösung nicht vorhanden sein, da dieselben ebenfalls in den Aether übergehen, die Borsäure wird deshalb mit Salzsäure in Freiheit gesetzt. Auch Phosphorsäure und grössere Mengen Eisen wirken störend, lassen sich jedoch leicht entfernen. Die Extraction der Lösung mit Aether geschieht zweckmässig mittelst eines besonderen Perforators welcher so construirt ist, dass die Berührung des Aethers mit der wässrigen Lösung eine möglichst intensive ist.

Die interessanten Erscheinungen der *„Activirung" der Borsäure* durch mehrwerthige Alkohole, wie Glycerin, Erythrit, Quercit, Mannit usw. besprach Hundeshagen[3]) in einem vor dem Württembergischen Bezirksverein deutscher Chemiker gehaltenen Vortrag. Die gewöhnliche Borsäure ist absolut indifferent gegenüber empfindlichem Methylorange und Kongoroth; so gut wie indifferent gegen Cochenille, Lakmus und Azolithmin, Rosolsäure, Alizarin, Haematoxylin, Methylviolett B; wenig wirksam, doch erkennbar sauer

1) Ztschr. f. anorg. Chem. 1901, 28, 210.
2) Apoth. Ztg. 1901, 689. Abbldg.
3) Ztschr. f. angew. Chem. 14, 73; d. Pharm. Ztg. 1901, 517.

gegenüber Phenolphtaleïn. Mit den zuerst genannten Indicatoren lassen sich Borate für sich oder neben indifferenten Salzen scharf titriren wie freie Alkalien, weniger scharf mit den in zweiter Linie genannten, sehr unscharf dagegen mit Phenolphtaleïn, da bei diesem nur sehr allmählicher Umschlag aus Röthlich in Farblos und umgekehrt stattfindet. Die „activirte" Borsäure ist gleichfalls indifferent gegen Methylorange und Kongoroth, activirte Borate verhalten sich gegen diese Indicatoren wie gewöhnliche Borate. Wenig wirksam, aber deutlich sauer ist die „activirte" Borsäure gegenüber Cochenille, Haematoxylin, Alizarin, Rosolsäure, Methylviolett: als vollwerthige Säure tritt sie auf gegenüber Lakmus und Phenolphtaleïn. Nur letzterer Indicator giebt jedoch hier, im Gegensatz zu gewöhnlicher Borsäure, einen genügend scharfen Farbenumschlag, um bei acidimetrischer Bestimmung Anwendung finden zu können. Bei der Absättigung der activirten Borsäure mit fixen Alkalien findet in Gegenwart der Indicatoren Phenolphtaleïn (scharf), Lakmus und Azolitmin (weniger scharf) der Umschlag statt, sobald auf 1 Atom Bor 1 Atom Alkalimetall vorhanden, d. h. Metaborat oder richtiger das Alkalisalz der einbasischen Esterborsäure $B(OX_2)OH$ gebildet ist, worin X als Valenzeinheit des activirenden, esterbildenden Radicals zu verstehen ist.

Ueber die volumetrische Bestimmung der Borsäure; von Alfred Stock [1]). Die Methode von Jones, nach der die in der Borsäurelösung vorhandenen Mineralsäuren durch Kaliumjodid-jodatgemisch neutralisirt werden und die Borsäure darauf bei Gegenwart von wenig Mannit durch Natronlauge titrirt wird, gab keine zufriedenstellenden Resultate. Jones entfernt die freie CO_2 der zu titrirenden Lösung durch einen Ueberschuss von $BaCl_2$ und verwendet zum Titriren ein absolut carbonatfreies Aetznatron. Die Entfernung der CO_2 durch $BaCl_2$ ist, wie Verfasser fand, ungenügend und unnöthig. Benutzt man Reagenzien, die man vorher durch Kochen von CO_2 befreit hat und erhitzt man zu dem gleichen Zweck die angesäuerte Borsäurelösung $^1/_4$ Stunde lang am Rückflusskühler, so tritt der Farbenumschlag ausserordentlich scharf ein und die erhaltenen Werthe sind sehr genau, selbst wenn das Volumen der Flüssigkeit 50 cc übersteigt, was nach Jones unzulässig ist. Natürlich muss das zur Verwendung kommende Aetznatron vorher durch $BaCl_2$ vollständig carbonatfrei gemacht werden. Die vollständige Abwesenheit von CO_2 verhindert gleichzeitig die Bildung des lästigen Baryumcarbonat-Niederschlags, weshalb auch der Zusatz von Stärkelösung zum Kaliumjodid-jodatgemisch unnöthig ist, zumal ein Ueberschuss von Natriumhyposulfit durchaus nicht schadet. — Verfasser hat weiter einige Beobachtungen über den Einfluss der Gegenwart gewisser Metalle in der Borsäurelösung gemacht. Während die Alkali- und Erdalkalimetalle die Titration in keiner Weise beeinflussen, gilt dies nicht für diejenigen Metalle,

1) Compt. rend. 130, 516—517.

welche durch NaOH gefällt werden. Trotzdem braucht man diese Metalle aus der Borsäurelösung nicht zu entfernen; die Jodidjodatmischung fällt das Al und Fe aus der Lösung quantitativ aus, wenn man in der Hitze arbeitet. Man hat nur nöthig, die Flüssigkeit durch einen Ueberschuss von Natriumhyposulfit zu entfärben und sie $1/2$ Stunde lang auf dem Wasserbade zu erwärmen, worauf man nach dem Erkalten die Titration, ohne sich um den Niederschlag zu kümmern, ausführt.

b. Metalle und deren anorganische Verbindungen.

Natrium. Kalium.

Ein einfaches Verfahren zur Mengenbestimmung von Alkali; von O. Schmatolla[1]). Zur Bestimmung von Alkali neben Carbonaten etc., z. B. aus Laugen, Seifenstein, Aetzkalkalien dürfte sich folgendes Verfahren seiner Einfachheit und Schnelligkeit seiner Ausführung wegen besonders eignen. Die Kalilauge der Ph. G. IV möge als Beispiel dienen. Man wägt in einem kleinen Maasscylinder mit gut schliessendem Glasstöpsel eine beliebige Menge ab, angenommen 1,3 g. Diese werden zunächst mit etwa 10 cc absolutem Alkohol vermischt. Darauf werden etwa 1,0 g absolut reines, trockenes Glaubersalz hinzugefügt und wieder mit absolutem Alkohol auf im ganzen 26 cc aufgefüllt, sodass 2 cc Flüssigkeit genau 0,1 g Kalilauge enthalten, die Mischung wird nur einige Male kräftig geschüttelt, wobei alle Verunreinigungen, ausser dem Carbonat auch Silikat, Sulfat etc., schnell zu Boden fallen, während eine klare, rein alkoholische KOH-Lösung darüber stehen bleibt. Sobald die Lösung klar abgesetzt hat, was sehr schnell geschehen ist, saugt man 10 cc gleich 0,5 g Kalilauge auf, lässt sie in ein Becherglas fliessen, verdünnt mit etwa 15 cc Wasser und titrirt mit Normal-Salzsäure, nach Zusatz von 3 Tropfen Phenolphthaleïnlösung als Indicator. Angenommen es seien 1,15 cc Normal-Salzsäure verbraucht, so wären 1 g Kalilauge = 2,3 cc HCl = 0,0023 Mol. KOH, 100 g = $0{,}23 \times 56$ = 12,88 % KOH. Dieses Verfahren fordert wenig mehr Zeit als die CO_2-Probe der Pharmakopöe. Es müssen um ein genaues Ergebniss zu erzielen, die Lösungsverhältnisse innegehalten werden, also Lauge zu Alkohol wie 1 : 20. Liegt zur Untersuchung ein Alkali in fester Form vor so ist besser, eine ganz geringe Menge, etwa 0,3 bis 0,5 g, in etwa der 4—5fachen Menge CO_2 freien Wassers zu lösen, als die Substanz direkt mit Alkohol auszuziehen. Die hinzuzusetzende Alkoholmenge bezw. das Gesammtvolumen der Mischung wird dann am besten auf das 100 fache des trockenen Alkalis gebracht. Der Zusatz von Natriumsulfat, welcher ein schnelles Absetzen er-

1) Apoth. Ztg. 1901, 177.

möglicht, berechnet sich nach dem Lösungswasser, er soll am besten das etwa 0,8fache dieses betragen.

Das Seesalz des Handels (Sal marinum) ist nach Untersuchungen von J. Feil [1]) nicht das rohe, durch Verdunsten erhaltene Salz des Seewassers oder etwa, wie man vielfach angenommen hat, rohes Steinsalz, sondern ein gereinigtes Seesalz. Dasselbe enthält durchaus nicht sämmtliche Bestandtheile des Seewassers, sondern neben Chlornatrium im Wesentlichen nur geringe Mengen von Calciumverbindungen und sehr wenig Magnesiumverbindungen. Wahrscheinlich wird das rohe Seesalz oder die beim Eindampfen des Seewassers erhaltene erste Krystallisation durch Zusatz von Aetzkalk und Natriumsulfat gereinigt, wobei zunächst Magnesiumhydroxyd ausfällt und Chlorcalcium gebildet wird und letzteres schliesslich, zum grössten Theil wenigstens, als Sulfat sich abscheidet, so dass im Wesentlichen nur Natriumchlorid übrig bleibt neben geringen Mengen gelöstem Calciumsulfat (ca. 0,5 %) und nur etwa 0,0025 % Magnesia. Eisen konnte in dem Seesalz des Handels nicht nachgewiesen werden.

Ueber einige Eigenschaften des Natriumsuperoxyds; von George F. Jaubert [2]). In der Litteratur finden sich einige unrichtige Angaben über das Natriumsuperoxyd, welche Verfasser in folgendem berichtigt. Das Natriumsuperoxyd ist nicht rein weiss, sondern hellgelb. Rein weisse Präparate enthielten stets grosse Mengen von Hydrat oder Carbonat und waren natürlich bezüglich ihres Gehalts an activem Sauerstoff minderwerthig. Die gelbe Farbe des Natriumsuperoxyds nimmt in der Hitze noch zu. — Das Natriumsuperoxyd ist an der Luft nicht zerfliesslich. Ein Präparat, welches lange Zeit an der Luft gelegen hatte, war nicht feucht geworden; es war in Carbonat übergegangen und hatte seine gelbe Farbe gegen eine rein weisse vertauscht. Den Mittheilungen Jaubert's gegenüber erwähnt de Forchand [3]), dass Jaubert seine in den Compt. rend. veröffentlichte Abhandlung übersehen zu haben schiene. Es finden sich dort Angaben über die Lösungswärme des wasserfreien Na_2O_2 und des Hydrats $Na_2O_2.8H_2O$, über die Bildungswärme, das borsäureähnliche Aussehen, die Darstellung und die grosse Beständigkeit dieses Hydrats, sowie über die leichte Darstellbarkeit concentrirter Wasserstoffsuperoxydlösungen durch Auflösen von $Na_2O_2.8H_2O$ in Salzsäure von entspechender Concentration. — Das wasserfreie Na_2O_2 ist, wie Verfasser ausführt, entgegen den Angaben Jauberts, an der Luft zerfliesslich und erstarrt von neuem, wenn es in Natriumcarbonat $Na_2CO_3 + 10H_2O$ übergegangen ist; es ist ferner nicht gelb, wie Jaubert behauptet, sondern weiss oder doch fast weiss. Eine gelbe Farbe ist vielmehr auf einen Gehalt an K_2O_2 zurückzuführen. — Das von Jaubert angebene Darstellungsverfahren von Na_2O_2 ist bereits vor 40 Jahren von Vernon-Harcourt angewendet worden.

1) Amer. Pharm. Assoc.; d. Pharm. Ztg. 1901, 888.
2) Compt. rend. 132, 35. 3) Compt. rend. 132, 131

Ueber eine neue Darstellungsweise der Natriumsuperoxydhydrate und deren Eigenschaften; von George F. Jaubert[1]). Natriumsuperoxyd zersetzt sich mit Wasser unter starker Wärmeentwickelung im Sinne der Gleichung: $Na_2O_2 + H_2O = 2NaOH + O$. Lässt man das Na_2O_2 dagegen bei gewöhnlicher Temperatur einfach an feuchter, kohlensäurefreier Luft liegen, so absorbirt es ohne Zersetzung Wasser und geht schliesslich in das Hydrat $Na_2O_2.8H_2O$ über. Dieses stellt eine schneeähnliche, weisse Masse vor, die sich bei gewöhnlicher Temperatur sehr leicht und ohne Zersetzung in Wasser löst. Da das Hydrat in Eiswasser weniger leicht löslich ist, so kann es auf diese Weise in krystallinischer Form erhalten werden. Es bildet dann borsäureähnliche, glänzende Blättchen, die sich in Wasser unter starker Temperaturerniedrigung lösen. In ziemlich concentrirten Säuren ist das Hydrat ohne merkliche Temperatursteigerung löslich; es können auf diese Weise leicht Wasserstoffsuperoxydlösungen bis zu 35 % H_2O_2-Gehalt dargestellt werden. Das Hydrat ist bei gewöhnlicher Temperatur sehr beständig und lässt sich — von einem geringen Sauerstoffverlust abgesehen — unverändert über 6 Monate aufbewahren; bei 30 bis 40° beginnt es sich dagegen unter Sauerstoffentwickelung zu zersetzen und zu zerfliessen, zwischen 90 und 100° ist die Zersetzung eine vollständige.

Ueber die Verwendung von Natriumsuperoxyd zur Reinigung von mit Kohlensäure angefüllten Gruben; von E. Derennes[2]). Verfasser empfiehlt die Verwendung von Natriumsuperoxyd zur Reinigung der Grubenluft von Kohlensäure. Diese wird durch das Natriumsuperoxyd absorbiert und durch das gleiche Volumen Sauerstoff ersetzt; die Luft erhält auf diese Weise ihre normale Zusammensetzung zurück. Er räth, der Frage näher zu treten, ob man nicht auf dem Wege der Verordnung das Natriumsuperoxyd in das Rettungsmaterial der Feuerwehrleute aufnehmen sollte.

Ed. Donath[3]) berichtete über die *Fällung einiger Metallsulfide mit Thiosulfat.* Aus einer Cadmiumsalzlösung, die zuerst mit Ammoniak und dann mit Essigsäure übersättigt wird, kann das Cadmium durch Zusatz von gepulvertem Natriumthiosulfat bei halbstündigem Kochen und zeitweiligem Zuträufeln von Essigsäure quantitativ als CdS abgeschieden werden. Bei analoger Behandlung werden aus einer Zinksalzlösung nur Spuren von Schwefelzink abgeschieden. Zur quantitativen Trennung von Zink und Cadmium ist das Verfahren jedoch nicht zu gebrauchen, da bei gleichzeitiger Anwesenheit der beiden Metalle neben CdS auch grössere Mengen ZnS niedergeschlagen werden. Auch Nickel kann auf dieselbe Weise mittelst Natriumthiosulfat vollständig als Nickelsulfid gefällt werden, während aus reinen Kobaltsalzlösungen, ebenso aus Eisen- und Mangansalzlösungen nur Schwefel abgeschieden wird. Bei gleichzeitiger Anwesenheit von Kobalt

1) Compt. rend. 132, 86. 2) Compt. rend. 131, 456.
3) Ztschr. f. anal. Chem. 1901, 141.

und Nickel werden wechselnde Mengen von Kobaltsulfid mit niedergeschlagen.

Die Zersetzung des Natriumnitrates durch Schwefelsäure hat Volney [1]) studirt und gefunden, dass die Reaction in mehrere Perioden zerfällt. In der ersten entsteht bei niedriger Temperatur ein Polysulfat von der Formel $NaH_3(SO_4)_2$ und Salpetersäure destillirt über. Bei Erhöhung der Temperatur reagirt das Trisulfat auf noch unzersetztes Nitrat nach der Gleichung $NaH_3(SO_4)_2 + NaNO_3 = (NaHSO_4)_2 + HNO_3$. Der Rückstand besteht dann ganz aus saurem Sulfat. Durch die bei der zweiten Phase herrschende höhere Temperatur zersetzt sich die Salpetersäure zum Theil, wobei sich Wasser bildet, so dass die Säure eine andere Concentration hat.

Arsenhaltiges Natriumphosphat. Nach Tichborne [2]) enthält ein grosser Theil des im Handel befindlichen Natriumphosphates nicht unbedeutende Mengen Arsen. Er vermuthet, dass diese Verunreinigung von der Herstellung des Präparates aus Knochenasche, die zuerst mit roher, arsenhaltiger Schwefelsäure behandelt wurde, herrührt. Das ganze Arsen wird in Natriumarseniat übergeführt; da dasselbe aber dem Natriumphosphat isomorph ist, so ist es unmöglich, durch Umkrystallisiren ein reines Phosphat zu erhalten. Drei von Tichborne aus Dubliner Apotheken entnommene Proben enthielten 0,24 bezw. 0,28 und 0,33 % arsenige Säure. Eine derartige Menge ist in Anbetracht der Grösse der Gaben, in denen Natriumphosphat öfters verabreicht wird, nicht unbedenklich. Für den pharmaceutischen Gebrauch soll daher nur ein solches Präparat verwendet werden, das durch Einwirkung von Phosphorsäure auf reines Natriumcarbonat gewonnen wurde.

Ein Beitrag zur Kenntniss des physiologisch-chemischen und pharmakologischen Verhaltens des kieselsauren Natriums, des Kieselfluornatriums und des Fluornatriums; von Alfred Siegfried [3]).

Der Nachweis des Kaliums geschieht nach Reichard [4]) sehr gut durch eine gesättigte Lösung von Pikrinsäure oder pikrinsaurem Natrium. Das Kaliumpikrat ist noch schwerer in Wasser löslich (1 : 260) als das Kaliumplatinchlorid, sodass das leicht lösliche pikrinsaure Natrium mit Vortheil zu verwenden ist. Das pikrinsaure Kalium scheidet sich in Nadeln ab. Die Empfindlichkeitsgrenze der Reaction liegt bei Lösungen mit ½ % Kalium. Noch schwerer löslich als das Kaliumsalz sind die pikrinsauren Salze des Cäsiums und Rubidiums. Auch Ammoniumverbindungen muss man vor der Reaction durch Glühen entfernen, da sie Niederschläge geben. Lithium- und Natriumsalze beeinflussen die Reaction nicht, nur muss man die Carbonate mit der eben erforderlichen Menge Salzsäure in die Chloride überführen. Mit Cyankalium tritt auf Zusatz von Natriumpikratlösung Dunkelfärbung unter Bildung von Isopurpursäure oder Pikrocyaninsäure

1) Chem. Ztg. 1901, Rep. 253. 2) Brit. and Colon. Drugg. 1900, 64.
3) Arch. intern. de Pharmacodyn. et de Therap. 1901. Apoth. Ztg. 1901, 863. 4) Chem. Ztg. 1901, Rep. 220.

ein. Ferrocyan-, Ferricyan- und Rhodankalium zeigen diese Erscheinung nicht.

Kaliumpercarbonat als Ersatz für Wasserstoffsuperoxyd. Nachdem es gelungen ist, Kaliumpercarbonat ziemlich rein, trocken und haltbar in den Handel zu bringen, hat Treadwell versucht, dasselbe zu analytischen Zwecken nutzbar zu machen. Es bietet ein bequemes Mittel, um jeder Zeit eine Wasserstoffsuperoxydlösung zu bereiten, indem man einfach das Salz in verdünnte, kalte Säure wirft. Dabei entweicht massenhaft Kohlendioxyd, und die Lösung enthält den gesammten activen Sauerstoff des Percarbonates als Wasserstoffsuperoxyd: $K_2C_2O_6 + 2H_2SO_4 = 2KHSO_4 + 2CO_2 + H_2O_2$. Die so erhaltene Lösung eignet sich ganz vortrefflich zur qualitativen Nachweisung des Titans, Vanadins, Chroms, Cers und zur Oxydation von Ferrosalzen. Auch dort, wo alkalisches Wasserstoffperoxyd als Reagens erforderlich ist, lässt sich das Kaliumpercarbonat in vielen Fällen ganz ausgezeichnet verwenden. So lassen sich Schwefelwasserstoff, lösliche Sulfide und Sulfosalze leicht zu Schwefelsäure, Mangan-, Nickel-, und Kobaltsalze zu höheren Oxyden, Chromisalze zu Chromaten oxydiren. Wie Wasserstoffperoxyd, so kann auch das Kaliumpercarbonat zu Reductionen verwendet werden. Hypochlorite und Hypojodite werden durch dasselbe glatt zu Chlorid bezw. zu Jodid reducirt [1]).

Calcium. Strontium. Baryum.

Bestimmung des nichtgebrannten und todtgebrannten Antheils im Gips; von L. Perin [2]). Unbrauchbar sind im Gips: 1. die Verunreinigungen, wie SiO_2 CaO, MgO, Fe_2O_3 und Al_2O_3, 2. der nichtgebrannte und 3. der todtgebrannte Antheil im Gips. Die Verunreinigungen bestimmt man in üblicher Weise, den nichtgebrannten und todtgebrannten Antheil des Gipses wie folgt. 5 g fein gepulverten und bei 60° getrockneten Gips übergiesst man in einem Porcellantiegel mit einem Ueberschuss von Wasser, trocknet von neuem bei 60° und wägt. Auf diese Weise erhält man die Menge Wasser, welche sich mit dem activen Theil des Gipses, dessen mittlere Zusammensetzung vom Verfasser zu $CaSO_4 + H_2O$ angenommen wird, verbunden hat und damit auch das Gewicht des ordnungsmässig gebrannten Gipses. Man erhitzt sodann die Probe auf Rothgluth und ermittelt den Glühverlust. Hieraus lässt sich das Gewicht des nichtgebrannten Antheils ($CaSO_4 + 2H_2O$) und aus beiden Werthen sodann das Gewicht des todtgebrannten Antheils ($CaSO_4$) berechnen.

Ueber Conchit, eine neue Modification des Calciumcarbonats berichtete A. Kelly [3]). Nach den entsprechenden Untersuchungen über Kalkausscheidungen im Thierreiche, besonders über Mol-

1) Chem.-Ztg. 1901, No. 91. 2) Compt. rend. 131, 950—52.
3) Chem.-Ztg. 1901, Rep. 24.

luskenschaalen, sollen dieselben nicht aus Aragonit bestehen, wie bisher angenommen wurde, sondern aus einem optisch einachsigen, negativ doppeltbrechenden Mineral, welches sich vom Calcit durch verschiedene Eigenschaften unterscheidet und als Conchit bezeichnet wurde. Conchit zusammen mit Kalkspat (und nicht Aragonit) soll auch gebildet werden beim Mischen siedender Lösungen von $CaCl_2$ und Na_2CO_3. Conchit ist in Säuren leicht löslich und den Atmosphärilien gegenüber labiler als Calcit. Er wandelt sich etwa zwischen 300—310° in Kalkspat um, bildet feinfaserige Aggregate ohne Spaltbarkeit und von grösserer Härte als die des Calcits; spec. Gew. 2,865. In der anorganischen Natur wurde Conchit in verschiedenen Kalksinterbildungen gefunden.

Darstellung von zweibasischem phosphorsaurem Kalk aus natürlichen calciumcarbonatreichen Phosphaten. D. R.-P. No. 119327 von Raoul Eugène Glieslain in Mons, Belgien. Man löst das Phosphat, ein Gemisch von Calciumphosphat und Calciumcarbonat, in Salzsäure (1000 kg in 1200 Liter Salzsäure, spec. Gew. 1,165), wodurch sich eine Lösung von Monocalciumphosphat, Phosphorsäure und Chlorcalcium bildet, filtrirt die Lösung von Unlöslichem und fügt so viel von dem Phosphat (500 kg) hinzu, dass nahezu alle Phosphorsäure der Lösung als zweibasisches Calciumphosphat gefällt wird, neutralisirt vollständig durch etwas Kalkmilch, filtrirt und wäscht aus [1]).

Calcium-Carbonophosphat nennt A. Barillé [2]) eine Verbindung, welche sich bildet, wenn man Kohlensäure auf Bi- oder Tricalciumphosphat einwirken lässt, bezw. wenn man letztere in kohlensaurem Wasser löst. Die so erhaltene Substanz ist jedoch so unbeständig, dass ihre Isolirung bisher nicht möglich war. Auch die wässrige Lösung verliert schon unter dem Einfluss der Luft Kohlensäure und lässt Calciumphosphat ausfallen, dagegen hält sie sich längere Zeit in gefüllten, gut verschlossenen Gläsern. Eine Formel für das Calcium-Carbonophosphat konnte noch nicht festgestellt werden.

Magnesium.

Bei der Bestimmung der Phosphorsäure und Magnesia bereitet es manchmal Schwierigkeiten, das Magnesiumpyrophosphat vollständig weiss zu glühen. Dies gelingt nach Pellet [3]) unter wiederholter Verwendung von rauchender Salpetersäure, noch besser von concentrirter Schwefelsäure. Man setzt zu dem noch grauen Magnesiumpyrophosphat also soviel Schwefelsäure, als zur Lösung des Salzes nothwendig ist und dampft vorsichtig ab. Dann hinterbleibt schon nach schwachem Glühen ein völlig weisser Rückstand, der jedoch nun aus Magnesiumpyrosulfophosphat besteht. Durch Multiplication des Gewichts desselben mit 0,47 er-

1) Pharm. Ztg. 1901, 474. 2) Rép. de Pharm. 1901, No. 5.
3) Chem.-Ztg. 1901, Rep. 220.

hält man die entsprechende Menge Phosphorsäure, durch Multiplication mit 0,265 die Magnesia.

Bei der *Prüfung von Magnesia usta und Magnesium carbonicum* nach dem D. A.-B. IV besteht nach F. Dietze [1]) insofern eine Inconsequenz, als die Anforderungen, welche an Magnesia usta gestellt werden, 2 bezw. $2^1/_2$ mal so scharf sind wie bei Magnesium carbonicum.

Aluminium.

Rasche Methode zur Bestimmung des Thons in der Ackererde; von F. Poquillon [2]). Das Verfahren beruht auf der Beobachtung, dass, wenn man die Erde anstatt mit destillirtem Wasser, mit einer schwachen Lösung von Chlorammonium anschlämmt, der Thon bereits im Zustand der Coagulation in Suspension gebracht wird, sodass der Sand sich fast augenblicklich absetzen kann. Man verreibt 10 g Erde in einer kleinen Porcellanschaale mit 25 cc Wasser, welches tropfenweise zugesetzt wird, bringt den Brei in ein Becherglas von 130 cc Inhalt und setzt 100—120 cc einer 1 ‰igen Chlorammoniumlösung hinzu. Man rührt mit einem Glasstabe um, lässt 5 Minuten absetzen und decantirt die Flüssigkeit. Den Rückstand übergiesst man von neuem mit 100 bis 125 cc der Chlorammoniumlösung, decantirt nach 5 Minuten wieder und wiederholt diese Operation so oft (6—8 mal), bis die Waschflüssigkeit klar ist. Der Rückstand wird mit verdünnter Salzsäure behandelt, gewaschen und getrocknet. Sein Gewicht giebt den Sandgehalt der Ackererde an. Die trübe, decantirte Flüssigkeit wird mit einigen Tropfen Salzsäure versetzt, um den Kalk in Lösung zu bringen und die Coagulation zu vervollständigen. Man überlässt sodann die Flüssigkeit der Ruhe, bis sie sich geklärt hat, was nach 2—3 Stunden der Fall ist, filtrirt den Thon auf einem gewogenen Filter ab, wäscht ihn aus, trocknet und wägt.

Eisen.

Nach A. Schmatolla [3]) ist der Zusatz von Jodkalium bei der *Gehaltsbestimmung des Ferrum reductum* nicht nur überflüssig, sondern der vollständigen Umsetzung direkt hinderlich, da das Jodkalium das Jod in halber Bindung gebunden hält, wodurch eine Einwirkung desselben auf das Eisen verlangsamt wird. Die Menge des Wassers spielt bei der Umsetzung eine geringere Rolle und es ist unter Fortlassung des Jodkaliums einerlei, ob man 5 oder 10 cc Wasser anwendet. In folgender Fassung giebt die Prüfungsvorschrift des D. A.-B. IV nach Schmatolla sichere Resultate: 0,3 Ferrum reductum werden in verschliessbarer Flasche mit 5—10 cc Wasser übergossen; die Flasche wird in kaltes

1) Pharm. Ztg. 1901, 79. 2) Bull. de la Soc. chim. de Paris 3. 23. 115. 3) Pharm. Ztg. 1901, 810.

Wasser gestellt und darauf 1,6 g grob zerriebenes Jod hinzugesetzt und bis zur Lösung des Jods unter steter Bewegung im kalten Wasserbade gehalten. Nach $^{1}/_{2}$ stündigem Stehen bei gewöhnlicher Temperatur und zeitweiligem Bewegen wird das Jod mit $^{1}/_{10}$-Natriumthiosulfatlösung gemessen. Entsprechend einem Mindestgehalt von 91 % metallischem Eisen dürfen (bei Anwendung chemisch reinsten Jods) höchstens 28,5 cc zur Bindung des Jods nöthig sein. Man wählt als Fläschchen ein dünnwandiges Glasstöpselfläschchen mit weitem Halse. Das Jod wägt man am besten in einem kleinen, schmalen Porcellantiegelchen ab, aus dem man nach beendeter Reaction die haften gebliebenen Jodtrümmer durch ein paar Tropfen Jodkalilösung auslöst.

Auch die *Prüfung von Ferrum pulveratum* nach dem D. A.-B. IV verläuft nach O. Schmatolla [1]) nicht ganz glatt. Die Entfärbung der durch Kaliumpermanganat oxydirten schwefelsauren Eisenlösung gelingt nicht völlig, und durch die unvollkommene Reducirung des Permanganats sind Ungenauigkeiten zu befürchten. Es erscheint daher besser, diese Reducirung zu umgehen und folgenden Gang einzuschlagen: Die frisch bereitete schwefelsaure Eisenlösung wird anstatt auf 100 cc auf 200 cc aufgefüllt und ein Theil davon in eine Glashahnbürette gefüllt. Anderentheils bereitet man sich eine etwa 2—3 %ige Kaliumpermanganatlösung vor, von der man etwa 2 cc in ein Bechergläschen füllt. Man titrirt nun die letztere mit der Eisenlösung, namentlich gegen Ende, sehr langsam, bis man eine völlig klare und farblose Lösung erzielt hat. Diese wird nun mit Jodkali versetzt und nach der Pharmokapöe weiter behandelt. Auf je 1 cc Eisenlösung müssen mindestens 0,875 cc $^{1}/_{10}$-$Na_2S_2O_3$-Lösung verbraucht werden. Hätte man zur völligen Entfärbung des Permanganats 15,2 cc Eisenlösung gebraucht, so wären entsprechend 98 % Eisengehalt $15,2 \times 0,875 = 13,3$ cc Thiosulfatlösung erforderlich gewesen.

Ueber die Bestimmung des metallischen Eisens im Ferrum reductum; von A. Marquardt [2]). Wenn man nach der Vorschrift des D. A.-B. IV bei der quantitativen Bestimmung des Eisens im Ferrum reductum 0,3 g Eisen und 1,5 g Jod mit 10 cc Jodkaliumlösung auf einander einwirken lässt, so löst sich das Eisen nur langsam vollständig auf, was leicht übersehen werden kann. Man erhält, wie Verf. auf Grund vieler hundert angestellter Proben feststellen konnte, bei einer und derselben Probe, besonders bei sehr hochprocentigem Ferrum, Zahlen, die oft um mehrere Procent von einander abweichen. Bessere Ergebnisse erhält man, wenn das Gemisch, nach der Pharmacopoea Japonica, einige Stunden bei gelinder Wärme stehen bleibt. Verf. untersucht daher in folgender Weise: Man giebt 0,3 g Ferrum reductum in ein mit Glasstopfen verschliessbares Fläschchen von 25 cc Inhalt, übergiesst mit 10 cc Kaliumjodidlösung, giebt 1,5 g Jod, doppelt sublimirt, hinzu, verschliesst und schüttelt kräftig um. Die Mischung

1) Pharm. Ztg. 1901, 810. 2) Chem.-Ztg. 1901, 742.

erwärmt sich dabei etwas, doch ist ein Verlust von Jod bei dieser Arbeitsweise ausgeschlossen. Alsdann lässt man die Probe unter mehrfachem kräftigen Umschütteln 2 Stunden stehen, wobei mindestens alle 10 Minuten einmal kräftig durchgeschüttelt wird. Besser ist es, worauf schon Merck in seinem Jahresberichte hinwies, statt der 10 cc Jodkaliumlösung eine Lösung von 1 g Jodkalium in 4 cc Wasser zu verwenden. Die Umsetzung ist alsdann eine vollständigere, und man braucht nur eine Stunde stehen zu lassen. Man füllt auf 100 cc auf und verfährt weiter nach dem D. A.-B. IV.

Zur *quantitativen Bestimmung von Chrom und Eisen* lässt sich an Stelle von Ammoniak zur Fällung der Hydroxyde nach A. Stock und C. Massacin [1]) zweckmässig Kaliumjodidjodat verwenden, welches auch aus sehr verdünnten Lösungen der Hydroxyde quantitativ und in leicht filtrirbarer Form abscheidet. Die schwach saure Flüssigkeit wird mit einem Ueberschuss des Kaliumjodidjodatgemisches versetzt, nach einigen Minuten das ausgeschiedene Jod durch Thiosulfat entfernt, nach Zusatz von noch etwas Thiosulfat $^1/_2$ Stunde erwärmt, der flockige Niederschlag filtrirt, ausgewaschen, getrocknet und geglüht. Das Eisen kann als Oxyd oder als Oxydul vorliegen, in letzterem Falle oxydirt es sich während des Erwärmens durch das vorhandene Jodat.

Um die sich widersprechenden Literaturangaben über das *wasserfreie Eisenjodür* richtig zu stellen, haben C. Loring Jackson und Derby [2]) diese Verbindung von neuem untersucht. Das durch Leiten von Joddampf über glühendes Eisen erhaltene wasserfreie Eisenjodür FeJ_2 bildete tief roth gefärbte Blättchen, ist in dickeren Schichten fast schwarz und zerfliesst an der Luft schnell zu einer braunen Flüssigkeit. In Wasser löst es sich leicht mit beträchtlicher Wärmeentwicklung; aus der heiss gesättigten Lösung krystallisirt das grün gefärbte Hydrat $FeJ_2 + H_2O$. Die wässrige Lösung des Jodürs zersetzt sich schnell an der Luft. Mit Ammoniak vereinigt es sich zu der durch Wasser wieder zersetzbaren Verbindung $FeJ_2 . 6NH_3$, welche ein weisses amorphes Pulver bildet und an der Luft Ammoniak abgiebt unter Rücklassung einer braunen Masse, welche noch 3—4 Mol. Ammoniak enthält.

Die Trennung von Ferrichlorid in wässeriger Salzsäure von anderen Metallchloriden durch Aether, welche von Rothe angegeben ist, hat Speller [3]) näher untersucht, da er bei der Analyse von Nickelstahl auf Schwierigkeiten stiess. Er empfiehlt folgende Arbeitsweise: Zu der Lösung der Chloride wird genügend Salpetersäure zugesetzt, um das vorhandene Eisen völlig zu oxydiren. Dann wird sie in einem weithalsigen Erlenmeyer'schen Kolben auf dünnem Eisenblech abgedampft bis zu einem dicken Syrup. Dieser wird mit einer möglichst geringen Menge Salzsäure von spec. Gew. 1,105 aufgenommen, in einen passenden Schüttelcylinder

---

1) Ber. d. Deutsch. Chem. Ges. 1901, 467.
2) Chem.-Ztg. 1901, Rep. 233. 3) Ebenda, Rep. 95.

überführt und mit Aether, ungefähr 5 cc auf je 0,1 g Eisen, 3 bis 4 Minuten lang geschüttelt und nach 10 Minuten die untere Schicht abgelassen. Das in der wässerigen Lösung noch vorhandene Eisen soll sehr gering sein, und bei Gegenwart von Kupfer, Nickel und Kobalt durch eine Ammoniakfällung entfernt werden können, oder auch durch Zusatz von neuem Aether.

Beobachtungen über *Veränderung physikalischer und chemischer Eigenschaften von verschiedenen Ferrisalzen* bei Verdünnung mit Wasser oder mit Alkohol, sowie bei Erwärmung, bei Zusatz chemischer Reagentien und bei Gegenwart von Haloïdsalzen; von Ed. Schaer [1]).

Mangan.

Zum *Nachweis ganz geringer Mengen von Mangan* oxydirt man letzteres unter geringer Erwärmung der Lösung mit Ammoniumpersulfat bei Gegenwart von Schwefel- oder Salpetersäure unter Zusatz eines Tropfens Silbernitratlösung. Die Umwandlung des Manganoxydulsalzes erfolgt dadurch in das an seiner Farbe kenntliche Permanganat [2]).

Die Bestimmung des Mangans als Pyrophosphat führt man nach W. Böttger [3]) am besten in der Weise aus, dass man in der neutralen Lösung die 5—10 fache molekulare Menge eines Ammoniumsalzes löst, die Lösung zum Sieden erwärmt und dann einen Ueberschuss von Dinatriumphosphatlösung hinzugiebt. Die nach dem Reactionsschema: $MnCl_2 + NH_4Cl + Na_2HPO_4 = Mn(NH_4)PO_4 + 2NaCl + HCl$ entstehende Säure, welche die Fällung unvollständig machen würde, wird durch Ammoniak abgestumpft. Die Erwärmung wird bis zur Umwandlung des amorphen Niederschlages in Krystalle fortgesetzt. Der Niederschlag wird mit kaltem schwach ammoniakalischem Wasser ausgewaschen und durch Glühen in $Mn_2P_2O_7$ übergeführt.

Darstellung von Kaliumpermanganat mittelst Ozons. Die bisher gebräuchlichen Verfahren zur Erzeugung von Permanganaten gehen vom Zusammenschmelzen von Braunstein und Alkali unter Luftzutritt aus. Nachdem das entstandene Manganat durch Auslaugen in Lösung gebracht ist, wird es durch Einleiten von Kohlensäure umgesetzt, entsprechend der Gleichung: $3K_2MnO_4 + 2CO_2 = 2KMnO_4 + 2K_2CO_3 + MnO_2$. Es geht hierbei aber ein Drittel des bei der Manganatschmelze in Reaction getretenen Braunsteins für die Permanganaterzeugung verloren. Es wurde nun gefunden, dass jegliche stark alkalische Manganatlaugen beim Durchleiten von ozonisirter Luft quantitativ zu Permanganat umgesetzt werden. Es tritt dabei keine Braunsteinbildung ein, sondern sämmtliches Manganat wird unmittelbar zu Permanganat oxydirt, indem durch das Ozon eine unmittelbare Aufnahme von $^1/_2$ Atom Sauerstoff

1) Arch. d. Pharm. 1901, 257. 340.
2) Zeitschr. f. angew. Chemie 1901, 549.
3) Ber. d. D. chem. Ges. 1900, 1019.

pro Molekül Manganat nach der Gleichung: $2 K_2MnO_4 + O = 2 KMnO_4 + K_2O$ stattfindet. Das gebildete Kaliumpermanganat setzt sich in harten, derben Krystallen an den Wandungen des Gefässes ab. (D. R.-P. 118232 von Farbenfabriken vorm. Friedr. Bayer & Co. in Elberfeld.) [1])

Darstellung der Permanganate der Alkalien und alkalischen Erden durch Elektrolyse. Das Verfahren besteht darin, eine Lösung von Natriumhydrat mit einer Anode aus Mangancarbid, -borid, oder -silicid zu elektrolysiren und dann den Elektrolyten mit Kalilauge zu behandeln. Der Elektrolyt ist eine Natronlauge von 36° Bé. Ein Diaphragma aus gebranntem Thon trennt die Anode aus Mangancarbid von der aus Eisen bestehenden Kathode. Der Elektrolyseur wird gekühlt,um jede Temperaturerhöhung auszuschliessen. Die erhaltene Lösung von Natriumpermanganat, welche noch eine grosse Menge von Natronlauge enthält, in der das Kaliumpermanganat unlöslich ist, wird mit Kalilauge versetzt. Die Mutterlaugen werden zur Elektrolyse zurückgegeben, nachdem sie, wenn nöthig, entkohlt sind. (Franz. Pat. 300951 vom 5. Juni 1900 von Griner.) [2])

Chrom.

Acidum chromicum. Das Deutsche Arzneibuch verlangt, dass der nach dem Glühen von 0,2 g Chromsäure verbleibende Rückstand an Wasser nichts abgeben soll. Streng genommen ist diese Forderung überhaupt nicht erfüllbar und selbst die reinste Handelswaare wird immer etwas an Wasser abgeben. Den sichersten Aufschluss über den Gehalt an Alkalien bezw. deren Salze giebt nur eine quantitative Prüfung. Nimmt man als Maximum des Alkaligehaltes 1 % auf Kaliumchromat berechnet an, so kann man in folgender Weise prüfen: 0,2 g Chromsäure werden in einem Porzellantiegel geglüht, der Rückstand mit etwa 20 cc Wasser angerieben und filtrirt. Das Filtrat wird auf dem Dampfbade zur Trockene gebracht, der Rückstand bei 100° getrocknet und gewogen. Er darf nicht mehr als 0,002 g betragen. 2 g Chromsäure werden nach dem Glühen mit 50 cc Wasser ausgezogen und die so erhaltene Suspension filtrirt. 25 cc des Filtrates versetzt man mit 0,5 g Jodkalium, einigen Cubikcentimetern verd. Schwefelsäure und etwas Stärkelösung. Bis zur Entfärbung dieser Mischung dürfen nicht mehr als 1,6 cc $^1/_{10}$-Normal-Natriumthiosulfatlösung verbraucht werden [3]).

Eine rasch ausführbare Methode zur Gehaltsbestimmung von Chromsäure und löslichen Chromaten; von Lyman F. Kebler [4]). Man löst 1 g der zu untersuchenden Chromsäure oder des Chromats in 100 cc Wasser verdünnt 20 cc dieser Lösung mit 75 cc

---

1) Pharm. Ztg. 1901, 194. 2) d. Chem.-Ztg. 1901, 470.
3) E. Merck's Bericht über 1900.
4) Am. Journ. Pharm. 1901, S. 395.

Wasser, setzt 2 g Jodkalium und 15 cc 10 %iger Schwefelsäure hinzu und titrirt die ausgeschiedene Jodmenge mit n/10-Natriumthiosulfat. Die Reaction erfolgt nach folgenden Gleichungen: I. $2CrO_3 + 6KJ + 6H_2SO_4 = 3J_2 + Cr_2(SO_4)_3 + 3K_2SO_4 + 6H_2O$ $3J_2 + 6Na_2S_2O_3 = 3Na_2S_4O_6 + 6NaJ$. II. $K_2Cr_2O_7 + 6KJ + 7H_2SO_4 = 3J_2 + 4K_2SO_4 + Cr_2(SO_4)_3 + 7H_2O$ $3J_2 + 6Na_2S_2O_3 = 3Na_2S_4O_6 + 6NaJ$. 1 cc n/10-Natriumthiosulfatlösung entspricht demnach 0,003329 CrO_3 oder 0,00489 $6K_2Cr_2O_7$.

Giftigkeit der Chromsäure und ihre Salze. Nach Angabe v. Bayer's [1]) unterscheidet sich die Chromsäure bezüglich ihrer Giftigkeit von den Mineralsäuren dadurch, dass die Chromate ähnlich giftig wirken, wie die Säure selbst. Chromsaures Eisenoxyd dagegen ist wegen seiner Unlöslichkeit ganz ungiftig. Chromsaures Blei wiederum ist nicht so giftig, wie beispielsweise Kaliumbichromat, weil es schwer löslich ist. Das Chrom in seiner sechswerthigen Form ist äusserst giftig; beispielsweise 3 cg Kaliumbichromat rufen toxische Erscheinungen hervor, 0,1 g erregt schon nach kurzer Zeit Brechreiz, höhere Gaben können den Tod herbeiführen.

Zink.

Eine neue Methode der quantitativen Zinkbestimmung gründet W. Herz [2]) darauf, dass aus Zinksalzen in wässeriger Lösung durch Dimethylamin alles Zink als Zinkhydroxyd ausgeschieden wird und dass das ausgeschiedene $Zn(OH)_2$ auch in einem Ueberschuss des Fällungsmittels unlöslich ist. Die Zinksalzlösung wird mit wässeriger Dimethylaminlösung im Ueberschuss versetzt und zwei Stunden in der Kälte stehen gelassen. Das ausgeschiedene $Zn(OH)_2$ wird abfiltrirt, ausgewaschen, getrocknet, geglüht und als ZnO gewogen.

Bestimmung von Zink mit Jodlösung; von Peter Knaps [3]). Schwefelzink wird in essigsaurer Lösung, in der es in üblicher Weise gefällt wird, quantitativ durch Jod in Jodzink und Schwefel zersetzt. In Lösungen, die mehr als 0,05 % Zink enthalten, ballt sich jedoch ein Theil des schleimigen Schwefelzinkes mit dem ausgeschiedenen Schwefel zu gelben Flocken zusammen, die sich absetzen, und entzieht sich so vollständig der Einwirkung des Jods. Dies lässt sich jedoch verhüten, wenn man in der Zinklösung vor Einleiten des Schwefelwasserstoffs einen Niederschlag erzeugt, der durch Jod nicht angegriffen wird, wozu sich am besten schwefelsaures Baryum eignet. Man giebt daher vor dem Fällen des Zinks der Lösung 10 cc (bei 0,25 Zn) einer Lösung von 150 g Chlorbaryum im Liter und die gleiche Menge einer Lösung von 200 g Natriumsulfat im Liter hinzu, fällt das Zink, entfernt den überschüssigen Schwefelwasserstoff durch starkes

1) Münch. med. Wochenschr. 1901, 81.
2) Ztschr. anorg. Chem. 1901, 90.
3) Chem.-Ztg. 1901, 539.

Kochen, bis ein Bleipapier nicht mehr gebräunt wird, lässt erkalten, setzt einen Ueberschuss von Jodlösung hinzu, schüttelt 1—2 Minuten um und titrirt mit Thiosulfat in der essigsauren Lösung, wie sie ist, zurück, wobei Ammoniumsalze nicht schaden. Mangansalze in verhältnissmässiger Menge beeinträchtigen, wenn keine Fällung entsteht, die Reaction nicht. Salpetersaure Salze dürfen nicht zugegen sein.

Zur *quantitativen Bestimmung des Zinks als Sulfat* verfährt man nach W. Euler [1]) folgendermaassen: Man dunstet die schwefelsaure Zinksalzlösung in einem mit Deckel tarirten Platintiegel unter event. Zusatz von überschüssiger verdünnter Schwefelsäure zunächst auf dem Wasserbade ab. Hierbei ist zu beachten, dass das zur Ausscheidung gelangende Sulfat sich nicht an den oberen Theilen der Innenwände, sondern möglichst auf dem Boden des Tiegels absetzt. Dann erhitzt man vorsichtig auf einem Ringbrenner den oberen Tiegelrand zur beginnenden Rothgluth. In etwa 10 Minuten ist das Zink in Form seines wasserfreien Sulfats vorhanden und wird gewogen. Zur Controle kann man dann durch starkes Erhitzen des ganzen Tiegels bis zur beginnenden Weissgluth auf einem Bunsenbrenner oder dem Gebläse das Sulfat noch in Oxyd überführen und solches wägen.

Nickel. Kobalt.

Zum qualitativen *Nachweis geringer Mengen Nickel neben Kobalt* empfiehlt H. Ditz [2]) folgendes Verfahren: Die zu prüfende neutral reagirende Lösung wird in einem entsprechend grossen Kölbchen, das wegen der ziemlich heftigen Reaction nur zu einem Drittel von der Lösung erfüllt sein soll, mit Kaliumchromat im geringen Ueberschuss versetzt, die Lösung bis nahe zum Sieden erhitzt und in dieselbe 5—10 g Seignettesalz eingetragen, das Erwärmen fortgesetzt und die Flüssigkeit nach der alsbald eintretenden Lösung des Salzes durch mehrere Minuten im lebhaften Sieden erhalten. Man lässt nun einige Zeit abkühlen und verdünnt, falls die Lösung zu stark gefärbt ist, mit etwas Wasser. Bei Anwesenheit von Nickel setzt sich nunmehr nach wenigen Minuten ein brauner Niederschlag von Nickelchromat zu Boden, der in der grüngefärbten Lösung wegen seiner flockigen Beschaffenheit auch bei geringem Nickelgehalte leicht bemerkbar ist. In dem Niederschlage sind Spuren Kobalt vorhanden; desshalb lässt es sich noch nicht sagen, ob das Verfahren auch zum quantitativen Nachweis geeignet ist.

Den qualitativen Nachweis des Kobalts nach Vogel empfiehlt Treadwell [3]) als vorzüglich geeignet, um käufliche Nickelsalze auf Spuren von Kobalt auch bei Gegenwart von Eisen zu prüfen.

---

1) Ztschr. anorg. Chem. 1900, 25. 146.
2) Ztschr. f. ang. Chem. 1901, 894; d. Pharm. Ztg. 1901, 927.
3) Chem.-Ztg. 1901, Rep. 20.

Versetzt man eine Kobaltlösung mit einer conc. Lösung von Ammoniumrhodanid, so färbt sich die Lösung prächtig blau, während auf Zusatz von Wasser die blaue Farbe verschwindet und die rothe des Kobaltsalzes zum Vorschein kommt. Versetzt man aber die Lösung mit Amylalkohol und schüttelt durch, so färbt sich der Amylalkohol blau. Durch Verdunsten des Amylalkohols und Umkrystallisiren erhält man schöne blaue, stark doppelbrechende Nadeln von der Zusammensetzung $[Co(CNS)_4](NH_4)_2$, die sich an feuchter Luft sehr leicht zersetzen.

Blei.

Ueber die Flüchtigkeit des Bleioxydes in Verbindung mit Kieselsäure hat Stoermer [1]) Untersuchungen angestellt. Während Weber nachgewiesen hat, dass beim Schmelzen gewöhnlicher Gläser aus Sand, Soda und Kalkstein sich kein Alkali verflüchtigt, sondern nur die Kohlensäure und die Feuchtigkeit, treten bei dem Schmelzen von Bleigläsern thatsächlich Bleiverluste ein. Stoermer fasst seine Resultate in folgende Sätze zusammen: 1. Beim Einfritten von Bleigläsern geht ein Theil des Bleioxydes verloren, und zwar um so mehr, je reicher das Glas an Bleioxyd ist. Wird reducirend eingefrittet, so ist, entsprechend der grösseren Flüchtigkeit des metallischen Bleies, der Bleiverlust noch grösser. 2. Die einmal gebildeten Bleigläser gaben, nochmals im oxydirenden Feuer erhitzt, kein Bleioxyd mehr ab, sondern waren beständig. Im reducirenden Feuer jedoch wird das Bleisilicat zerstört und Blei verflüchtigt. 3. Es verflüchtigt sich nicht Bleisilicat, sondern Blei und beim Einfritten Bleioxyd. Bei der Herstellung von Bleiglasuren ist also das rauchende Feuer sorgfältigst zu vermeiden, andernfalls geht ein Theil des Flussmittels als Blei weg und die Glasur wird schwerer fliessend. Sie kann dann nicht mehr bei derselben Temperatur blank werden.

Prüfung von Mennige. Um das beim Behandeln der Mennige mit Salpetersäure ungelöst zurückbleibende Bleisuperoxyd in Lösung überzuführen, empfiehlt A. Jorissen [2]) an Stelle des üblichen Zusatzes von Oxalsäure oder Zucker Wasserstoffsuperoxyd zu verwenden. Man erwärmt 2,5 g Mennige mit 20 cc verdünnter Salpetersäure und fügt nach Abscheidung des braunen Bleisuperoxyds wenige Tropfen Wasserstoffsuperoxyd hinzu. Ist die Menninge frei von Verunreinigungen, wie Sand, Bleisulfat, Eisenoxyd u. a., so erhält man in kürzester Zeit eine völlig klare Lösung.

Nach Dieterich [3]) spielt bei der Prüfung der Mennige nach dem D. A.-B. IV die innige Mischung derselben mit der Oxalsäure eine grosse Rolle. Die Lösung der Mennige in Salpetersäure ist mit Oxalsäure viel schwerer zu erzielen als nach dem

1) Chem.-Ztg. 1901, 818. 2) Journ. Pharm. de Liége 1901.
3) Helfenberger Ann. 1900.

D. A.-B. III mit Zuckerzusatz und häufig ist eine grössere Menge Oxalsäure als die vorgeschriebene nötig.

Eine volumetrische Bleiperoxydbestimmung in der Mennige ist nach Angabe von M. Liebig jun.[1]) folgendermaassen auszuführen: Man spült 0,5 g der fein gebeutelten Mennige mit wenig Wasser in einen kleinen Kolben, fügt 25 cc $^1/_{10}$-Normal-Thiosulfatlösung und 10 cc einer annähernd 30 %igen, nicht stärkeren, Essigsäure hinzu. Nach der Lösung giebt man 10 cc Jodkaliumlösung (1 : 10), sowie 2—3 cc Jodzinkstärkelösung hinzu und titrirt das überschüssige Thiosulfat mit $^1/_{10}$-Normal-Jodlösung zurück. Die verbrauchte Anzahl der Jodlösung multiplicirt mit 239 (dem Molekulargewicht des Bleiperoxyds), ergiebt den Procentgehalt der Mennige an Bleiperoxyd. Das Ende der Reaction zeigte sich daran, dass die (durch Jodblei) citronengelbe Flüssigkeit in ein schmutziges Dunkelgelb durch gebildetes Jodamylum übergeht.

Elektrolytische Bestimmung des Bleis im Sulfat und Chromat. Anwendung auf die Analyse von Bleigläsern und Bleichromaten; von C. Marie[2]). Um Bleisulfat in HNO_3 zu lösen, setzt Verfasser Ammonnitrat hinzu. Er behandelt das Bleisulfat in dem Kolben, in dem die Elektrolyse ausgeführt werden soll, zunächst mit HNO_3, der er bis zur völligen Lösung des Sulfats Ammonnitrat zusetzt, verdünnt darauf die Lösung mit heissem Wasser und elektrolisirt unter den gewöhnlichen Bedingungen bei 60 bis 70°. Auf 0,3 g Bleisulfat sind ungefähr 5 g Ammonnitrat nötig. Die Salpetersäuremenge ist so zu bemessen, dass die mit Wasser verdünnte Lösung etwa 10 % freie Säure enthält. Zur Analyse der Gläser werden diese fein gepulvert und mit Flusssäure behandelt, der soviel H_2SO_4 zugesetzt wird, dass die Basen in Sulfat verwandelt werden können. Ein grosser Ueberschuss an H_2SO_4 ist zu vermeiden. Das Bleichromat löst sich in HNO_3 und Ammonnitrat noch leichter, als das Sulfat. Auf 0,05 g Chromat genügen 2 g Ammonnitrat.

Ein neues Verfahren zur Herstellung von Bleiweiss beschrieb Hitchcock[3]). Dasselbe ähnelt dem bisher am meisten verwendeten, alten holländischen Verfahren, giebt aber bessere Ausbeute wie dieses. Es ist von J. W. Bailey erfunden und kommt in Jersey City zur Anwendung. Das Blei wird geschmolzen und fliesst in einen anderen Behälter, dessen Boden von einer Stahlplatte gebildet wird, die 150 - 200 Löcher von ca. 0,25 mm Weite aufweist. Das Blei fliesst als feiner Regen durch und erstarrt in dünnen Fäden. Mit 25—50 kg dieser Fäden werden Holztröge mit durchlässigem Boden beschickt, kurze Zeit in 8 %ige Essigsäure getaucht, dann 15—20 solcher Tröge aufeinander gesetzt und feuchte Kohlensäure, die durch Verbrennen von Cerosin gewonnen wird, hindurchgeleitet. Nach drei Tagen ist die Corrosion

1) Ztschr. f. angew. Chem. 1901, 828. 2) Compt. rend. 130. 1032.
3) Chem.-Ztg. 1901, Rep. 25.

beendet und ist ganz gleichmässig durch die ganze Säule. Dann kommt der Troginhalt in Wasser, wo die Umwandlung vollendet wird. Das Product ist sehr fein; es wird mit einer Siebvorrichtung unter Wasser gesiebt, wobei nur 8 % Rückstand bleiben, die zur Darstellung von Bleiacetat u. s. w. verwendet werden können. Die Anlage kann täglich 3 T. Bleiweiss herstellen. Das Bleiweiss soll an Farbe und Deckkraft dem Cremnitzer Weiss gleichkommen.

Zinn.

Ueber die von Cohen ausgeführten Untersuchungen über *die zwei Modificationen des Zinns* hielt Th. Paul [1]) einen Vortrag.

Zur elektrolytischen Fällung von Zinn in chemisch reinem Zustande benutzt Quintamme [2]) als Bad eine wässerige Lösung von saurem Zinnsulfat, die mit einem Ammoniumsalze neutralisirt worden ist. Man löst metallisches Zinn in heisser concentrirter Schwefelsäure und nimmt die erhaltene weissgraue amorphe Masse mit dem zehn- und zwanzigfachen Gewichte Wasser auf, kocht und fügt so lange Chlorammonium zu, bis in dem Bade kein Niederschlag mehr vorhanden ist und filtrirt. Die Weissblechabfälle werden in einem Holz- oder Kupferkorbe als Anode eingehangen, wobei sich das Zinn ablöst und in metallischem Zustande an der Kathode abscheidet. Eisen, Kupfer u. s. w. bleiben ungelöst. Der Strom muss schwächer sein, als der für die Elektrolyse von Kupfer nöthige, um unregelmässige Abscheidungen zu verhindern.

Zur *Titerbestimmung des Zinnchlorürs und des Kaliumpermanganats* schlägt H. Wdowiszewski [3]) das Eisenoxyd vor. Verf. meint, dass die Titrationen mit Permanganat und Zinnchlorür desshalb ungenau ausfallen, weil das Titerausgangsmaterial, der Eisendraht, sehr ungleicher Zusammensetzung sei, dessen fremde Beimengungen von 0,15—0,7 schwanken. Er empfiehlt als haltbares Einstellmaterial chemisch reines Eisenoxyd, welches er auf folgende Weise herstellt: 100 g Klavierdraht werden in 50 cc Salzsäure (spec. Gew. 1,12) gelöst, der Kohlenstoff abfiltrirt, das Filtrat in einer Porzellanschaale auf dem Wasserbade 5 Mal mit je 10 cc Salpetersäure versetzt, die oxydirte Lösung zur Trockne verdampft und bei 120° getrocknet. Den Rückstand nimmt man mit 250 cc Salzsäure und 500 cc heissem Wasser auf, filtrirt von der Kieselsäure ab, dampft das Filtrat zur Syrupdicke ein, spült den Inhalt in ein 250 cc-Kölbchen mit Salzsäure und füllt damit auf. 50 cc dieser Lösung werden 3 Mal mit Aether extrahirt, die ätherischen Lösungen destillirt, der Rückstand gekocht und auf 1 Liter verdünnt. Je 250 cc werden mit Ammoniak gefällt, 10 Mal decantirt, mit siedendem Wasser ausgewaschen, der Niederschlag auf dem Sandbade bei 150—200° getrocknet

1) Pharm. Ztg. 1901, 543. 2) Chem.-Ztg. 1901, 203.
3) Stahl und Eisen; d. Chem.-Ztg. Rep. 1901, S. 246.

(nicht geglüht!). Das so erhaltene Oxyd wird gepulvert und im Exsiccator über Schwefelsäure aufbewahrt. Um den Eisengehalt kennen zu lernen, muss eine besondere Probe durch Glühen bestimmt werden.

Kupfer.

Für den *Nachweis von Kupfer* in Spuren empfiehlt Cazeneuve das Diphenylcarbazid, welches auch zur Erkennung sehr geringer Mengen Eisen, Quecksilber und Chromsäure sehr gut geeignet ist. Man schüttelt die schwach saure oder neutrale Lösung des Metalls mit einer kalt hergestellten Lösung von Diphenylcarbazid in Benzol. Mit Kupfersalzen entsteht eine schön violette Färbung, die in Benzol verschwindet und beim Schütteln mit einer Lösung von gelbem Blutlaugensalz nicht verändert wird. Eisenoxydsalze geben mit dem Reagens eine pfirsichblüthenartige Farbe, welche durch Schütteln mit der Blutlaugensalzlösung in braungelbe übergeht; Quecksilbersalze liefern eine Färbung von lila bis blau. Diese Farbreactionen werden noch mit Lösungen der Metalle 1 : 100000 deutlich erhalten. Zum Nachweis der Chromsäure säuert man die wässrige Lösung mit einigen Tropfen Salzsäure an und schüttelt mit gepulvertem Diphenylcarbazid, wobei eine prachtvoll violette Färbung entsteht, die beim Schütteln mit Benzol nicht verschwindet. Kein anderes Metallsalz liefert in mit Salzsäure angesäuerter wässriger Lösung diese Reaction, die für Chromsäure noch in Verdünnungen 1 : 1000000 anwendbar ist[1]).

Ueber die Empfindlichkeit der Pagenstecher'schen Reaction für Kupfer hat Robadey[2]) Versuche angestellt. Sie beruht darauf, dass beim tropfenweisen Versetzen einer Mischung von 1 cc Kirschlorbeerwasser und 10 Tropfen Guajaktinctur mit einer Kupferlösung sofort Blaufärbung entsteht. Er hat gefunden, dass 1 Tropfen einer Kupferlösung, die nur 0,01 g Cu im Liter enthielt, noch eine scharfe Reaction gab, während Ammoniak und Ferrocyankalium versagten. Er weist darauf hin, dass diese Reaction dazu dienen kann, die geringen Spuren Kupfer in Branntweinen, die in kupfernen Apparaten destillirt worden sind, nachzuweisen.

Eingehende Untersuchungen über die *Oxydationswirkungen der Kupfersalze* bei Gegenwart gewisser Stoffe wurden von Ed. Schaer[3]) mitgetheilt.

Einen Gehalt an Kupferoxydul in käuflichem Kupferoxyd bestimmt man nach P. Drawe[4]) von der bekannten Thatsache ausgehend, dass sich Kupferoxyd in verdünnter Schwefelsäure leicht auflöst unter Bildung von Kupfersulfat, während sich Kupfer-

---

1) Pharm. Ztg. 1901, 57. 2) Schweiz. Wchschr. f. Chem. u. Pharm. 1900, 418. 3) Arch. d. Pharm. 1901, 610.
4) Ztschr. f. angew. Chem. 1901, 587.

oxydul mit verdünnter Schwefelsäure in Kupfersulfat und metallisches Kupfer umsetzt nach der Gleichung: $Cu_2O + H_2SO_4 = CuSO_4 + Cu + H_2O$ in der Weise, dass man die Probe mit der zehnfachen Menge verdünnter Schwefelsäure (1:5) behandelt. Scheidet sich hierbei beim Erwärmen rothes Kupfer ab, so enthält das Kupferoxyd mehr oder weniger Kupferoxydul. Da Kupferoxyd zum Grünfärben von Glas benutzt wird, während das Oxydul dasselbe roth färbt und als complementäre Farbe des Grün diese Färbung aufhebt, so ist für die Glasfabrikanten eine Bestimmung des Oxydulgehaltes im Kupferoxyd von grosser Wichtigkeit.

Zur Bestimmung von Kupferoxydul in käuflichem Kupferoxyd gaben O. Mayer und E. Marckwald[1]) folgende Methode an, welche auf der Einwirkung von Jodkalium auf Kupferchlorid beruht, und die wegen ihrer Kürze und Genauigkeit sehr zu empfehlen ist. Die Verff. weisen gleichzeitig darauf hin, dass die von Drawe angegebene Methode falsche Werthe ergeben müsse, wenn ausser Kupferoxydul und Kupferoxyd auch metallisches Kupfer zugegen ist. Man behandelt das Kupferoxyd mit Salzsäure, wobei CuO in $CuCl_2$ übergeht, destillirt dann im Bunsen'schen Apparat mit Jodkalium und titrirt mit Thiosulfat. Die Umsetzung erfolgt glatt nach der Formel: $CuCl_2 + KJ = CuCl + KCl + J$. Auf 1 CuO wird 1 Jod frei.

Ueber Alkalikupfercarbonate berichtete M. Gröger[2]). Die blauen Lösungen, welche durch Einbringen von Kupfersulfat in die Lösungen der Alkalicarbonate entstehen, geben bei längerem Stehen je nach dem Verhältniss zwischen Kupfer und Alkali und je nachdem, ob saures oder normales Alkali oder beide vorhanden sind, je nach der Concentration und der Temperatur der Lösungen, entweder Ausscheidungen von malachitgrünen, mikroskopisch kleinen, rundlichen Körnchen basischen Kupfercarbonats oder Krystalle eines Alkalikupfercarbonats. Es ergab sich bei näherer Untersuchung, dass für die Bildung eines unter dem Mikroskop sich einheitlich erweisenden Kaliumkupfercarbonats nur ganz concentrirte Lösungen von saurem Kaliumcarbonat anzuwenden sind und normales Kaliumcarbonat möglichst auszuschliessen sind. Das Product hatte nach der Analyse die Zusammensetzung

$$8CuO . 2K_2CO_3 . 7CO_2 . 17H_2O.$$

Umgekehrt war für die Bildung des Natriumkupfercarbonats neben saurem Natriumcarbonat auch normales erforderlich. Die hellblauen Krystallbüschel entsprachen der Formel

$$Na_2CO_3 . CuCO_3 . 3H_2O.$$

Constantan wird eine von der Firma Basse & Selve[3]) in Altena in Handel gebrachte *Legierung aus Kupfer und Nickel* genannt, welche auch etwas Eisen und Mangan enthält. Sie wird neuerdings verschiedentlich zur Herstellung von Gewichtssätzen

1) Ztschr. f. angew. Chem. 1901, 733. 2) Ber. d. D. chem. Ges. 1901, 34. 429. 3) Chem. Ztg. 1900, Rep. 309.

verwendet. Im Durchschnitt von 3 Proben ergab sich als Zusammensetzung: Kupfer 56,68, Nickel 42,67, Mangan 0,43 und Eisen 0,18 %. Der kubische Ausdehnungscoëfficient wurde gefunden $\beta = 0{,}0000442$ und die mittlere Dichte der Legierung bei 0° Do = 8,921.

Quecksilber.

Die elektrolytische Reinigung von Quecksilber geschieht nach W. M. A. Johnson[1]) erfolgreich in nachstehender Weise: Das Quecksilber wird in einem Glastrog mit einer Lösung, die 4 % Kaliumnitrat und 17 % Salpetersäure enthält, übergossen und mittelst eines in das Metall tauchenden, in Glas eingeschmolzenen Platindrahtes und zweier in die Flüssigkeit reichender Kohlenkathoden während langer Zeit einem schwachen Strome von etwa 0,03 A. ausgesetzt. Enthält es etwas Silber, so wird der Lösung noch 0,1 % Chlorkalium zugefügt. Verf. glaubt, dass seine Methode in Laboratorien, die dauernd über eine Stromquelle verfügen, mit Vortheil das gewöhnliche Verfahren werde ersetzen können.

Zur Darstellung von *Aluminium-Amalgam* empfiehlt Carlo Formenti[2]) folgendes Verfahren: Aluminiumgries von der Aluminium-Industriegesellschaft in Neuhausen, eine Art grober Feilspähne, Arbeitsabfall, wird mit verdünnter Sodalauge gewaschen, um alles Fett zu entfernen, dann mit verdünnter Salpetersäure und viel Wasser. Nach völligem Abtrocknen zwischen Fliesspapier wird der Gries in einen Ueberschuss von Quecksilber in einer Porzellanschaale gebracht. Um beide Metalle besser mit einander in Berührung zu bringen, wird die Schaale mit einem sehr gut passenden, mitten durchbohrten Porzellandeckel geschlossen und dann erst auf einem Bunsenbrenner zu gelindem Kochen gebracht und eine Zeitlang darin erhalten. Bekanntlich reagirt kochendes Quecksilber stark auf Aluminium. Der Ueberschuss des Quecksilbers wird abgegossen, die Stücke des gebildeten Amalgams sofort unter Ligroïn gebracht. Das Amalgam ist, auf diese Art dargestellt, sehr gut und entwickelt in Menge Wasserstoff mit Wasser bei gewöhnlicher Temperatur. Es ist auch ohne Ligroïn in vollgefüllten Gläsern ziemlich lange unverändert aufzubewahren. Die genannte Art ist aber die empfehlenswerthere.

Zur Bestimmung des Quecksilbers in antiseptischen Lösungen aus Quecksilbersalzen empfiehlt Meillère[3]) einfaches Ausschütteln der wässerigen Lösungen mit Aether oder Essigester, wodurch das betreffende Salz rein erhalten wird. Das Quecksilber wird dann durch Zinnchlorür, Alkalihyposulfit, Magnesium und Salzsäure, Natrium und Wasserstoffperoxyd ausgefällt, und zwar ge-

1) Electrical World and Engin; d. Chem. Ztg. 1901, Repert. No. 18.
2) Boll. chimic. farm., d. Pharm. Ztg. 1901, 705.
3) Chem. Ztg. 1901, Rep. 313.

schieht dies, wie das Auswaschen, Trocknen und Wägen am besten in einem Centrifugenröhrchen. Das Quecksilbercyanid ist im Allgemeinen ziemlich rein und leicht löslich, während das regelrecht bereitete Oxycyanid weit weniger löslich ist. Das käufliche Salz ist aber ein Gemisch von schwankenden Mengen von Cyanid und Oxycyanid. Das Quecksilbercyanid kann nach seiner Umsetzung in das Chlorid titrirt werden. Man kann das Cyan auch durch Jodlösung in Gegenwart eines Ueberschusses von Alkalicarbonat bestimmen. Statt der Oxycyanidlösungen empfiehlt Verfasser die Verwendung von gewöhnlichem Cyanid unter Zusatz von Borax. Diese Lösung soll die Instrumente wenig angreifen und die Epidermis schnell erweichen.

Hydrargyrum chloratum. Gehe & Co.[1]) halten es nicht für möglich, einen Calomel herzustellen, der bei der Prüfung auf Sublimat nach dem D. A.-B. IV, wobei bekanntlich statt Wasser jetzt Spiritus zum Ausziehen vorgeschrieben ist, sich als absolut probehaltig erweist. Dieselbe Ansicht äusserten auch K. Klingele[2]), sowie E. Merck[3]).

Untersuchungen über den Gehalt von Calomeltabletten an Sublimat stellte Utz[4]) an. Derselbe bestätigte zunächst die Ansicht von Gehe & Co., E. Merck und Klingele und stellte weiter fest, dass der Gehalt der Calomeltabletten an Quecksilberchlorid bei der Aufbewahrung zunimmt.

Volumetrische Bestimmung löslicher Quecksilberverbindungen, besonders des Sublimats; von Utz[5]). Wenn man Ammoniakflüssigkeit zu einer Sublimatlösung laufen lässt, die mit einem Tropfen Phenolphthaleïnlösung versetzt ist, so bildet sich, wie A. Archetti[6]) fand, zunächst ein weissrother Niederschlag, der bei stetem Umrühren wieder weiss wird, bis alles Quecksilber ausgefällt ist. Sobald dieses erreicht ist, bleibt die überstehende Flüssigkeit röthlich gefärbt. Der Sublimatgehalt lässt sich dann aus dem Verbrauch von Ammoniak nach folgender Formel berechnen: $HgCl_2 + NH_3 = NH_2 . HgCl + HCl$. Verfasser empfiehlt dieses Verfahren zur Prüfung von Sublimatverbandstoffen, die er in folgender Weise ausführt: 20 g des zerkleinerten Verbandstoffes werden in einem Becherglase mit 200 g $^1/_2$iger Kochsalzlösung von 70—80° C. übergossen und unter öfterem Durcharbeiten einige Stunden bei Seite gesetzt. Hierauf giesst man den Auszug ab, filtrirt, wenn nöthig, versetzt 100 g des Filtrats mit einigen Tropfen Phenolphthaleïnlösung und titrirt mit n/10-Ammoniakflüssigkeit bis zum Eintritt einer schwachen Rothfärbung in der über dem Präcipitat stehenden Flüssigkeit. Die Rothfärbung verschwindet bei längerem Stehen, doch ist hierauf keine Rücksicht zu nehmen. Die Endreaction ist sehr deutlich; die

1) Handelsbericht von Gehe & Co., April 1901. 2) Pharm. Ztg. 1901, 77. 3) E. Merck's Bericht über 1900.
4) Apoth. Ztg. 1901, 561. 5) Pharm. Centralh. 1901, S. 81.
6) Boll. farm. chimic. 1900, 765.

zur Färbung der Verbandstoffe benutzten Farbstoffe bewirken keine Verschleierung der Endreaction. 1 cc n/10-Ammoniakflüssigkeit entspricht 0,00271 Sublimat.

Hierzu bemerkte Zehn[1]), dass die Umsetzung zwischen Quecksilberchlorid und Ammoniak nicht nach der oben angegebenen Gleichung verläuft, sondern dass auf ein Molekül $HgCl_2$ zwei Moleküle NH_3 erforderlich sind. $HgCl_2 + 2NH_3 = HgH_2NCl + NH_4Cl$. Demnach entspricht 1 cc $^1/_{10}$ n-Ammoniakflüssigkeit nicht 0,00271 g Sublimat, sondern 0,001355 g. Auf denselben Fehler wies auch R. Doht[2]) hin, welcher auch die Genauigkeit der Methode bezweifelte.

Eine Zersetzung von Sublimatpastillen infolge der stark alkalischen Beschaffenheit der zur Aufbewahrung dienenden Glasröhren beobachtete Utz[3]). Die Pastillen waren an der Seite mit welcher sie dem Glase auflagen, zuerst bleicher, dann ziegelroth und schliesslich grau geworden und hinterliessen beim Auflösen in Wasser einen Rückstand von Quecksilberoxyd. Da die Pastillen im Dunkeln aufbewahrt wurden, war eine Einwirkung des Lichtes ausgeschlossen.

Ueber die Einwirkung von Natriumthiosulfat auf Quecksilberchlorid; von A. Archetti[4]). Nach Angabe der meisten Lehrbücher soll Natriumthiosulfat in Lösungen von Quecksilbersalzen einen weissen, in einem Ueberschuss von Natriumthiosulfat löslichen Niederschlag hervorrufen, der sich beim Erhitzen infolge der Bildung von Quecksilbersulfid schwärzt. Die Untersuchungen des Verfassers haben ergeben, dass diese Angaben nicht zutreffend sind. Natriumthiosulfat verursacht allerdings in einer Quecksilberchloridlösung einen weisslichen Niederschlag, derselbe löst sich jedoch in einem Ueberschusse von Natriumthiosulfat nicht auf, sondern er färbt sich sehr rasch schwarz. Der zunächst gebildete Niederschlag scheint aus Quecksilberchlorür zu bestehen, auch könnte er ein Additionsproduct von Quecksilberchlorid mit Thiosulfat vorstellen, das sich unter der Einwirkung eines Ueberschusses von Natriumthiosulfat in Quecksilbersulfid umwandelt.

O. Sulc[5]) untersuchte die *Löslichkeit der Quecksilberhaloïdsalze in organischen Lösungsmitteln.* Die Quecksilberhaloïdsalze zeichnen sich durch die Eigenschaft aus, dass sie in den meisten organischen Lösungsmitteln eine nicht geringe Löslichkeit aufweisen. Bei der Prüfung von $HgCl_2$, $HgBr_2$, HgJ_2, Hg_2Cl_2 und $Hg(CN)_2$ auf ihre Löslichkeit in Alkylhaloïden — es gelangten zur Verwendung: Chloroform, Bromoform, Tetrachlormethan, Aethylbromid, Aethyljodid und Aethylendibromid — ergab sich, dass $HgBr_2$ von den Quecksilberhaloïdsalzen das löslichste, $Hg(CN)_2$, welches auch eine ganz geringe Flüchtigkeit besitzt, das am wenigsten lösliche ist. Für HgJ_2 ist Methylalkohol das

1) Pharm. Centralh. 1901, 161. 2) Chem. Ztg. 1901, 167.
3) Pharm. Centralh. 1901, 101. 4) Boll. chimico farmaceut., vergl. d. Ber. 1900, 176. 5) Ztschr. f. anorg. Chem. 1900. 399.

beste Lösungsmittel, welches 6,5 % seines Gewichtes aufnimmt, wenn man HgJ_2 mit siedendem Methylalkohol behandelt. Aethylalkohol löst unter denselben Bedingungen 4,32 % seines Gewichtes.

Für die Prüfung von *Hydrargyrum praecipitatum album* auf seine Löslichkeit in verdünnter Essigsäure schlägt Dieterich[1]) vor, folgende Bedingungen einzuhalten: 1. das Präcipitat muss vor der Untersuchung in ein äusserst feines und trockenes Pulver übergeführt werden, 2. die Lösung in Essigsäure hat zu erfolgen bei einer Temperatur unter 70° C. im Verhältniss von 1 : 100. Die Prüfung lässt sich am besten in einem kleinen Becherglase ausführen in der Weise, dass 0,2 g äusserst fein zerriebenes Präcipitat in 20 g, auf 70° C. erhitzte, verdünnte Essigsäure gebracht und durch Umschwenken gelöst werden. Jedes unnöthige Reiben mit dem Glasstab ist hierbei zu vermeiden.

Auch G. Gaebler[2]) beobachtete, dass ein bei 30° getrocknetes Hydrargyrum praecipitatum album, nur bei niedriger Temperatur (bis zu 30—40°) vollkommen in Essigsäure löslich war, dass aber bei stärkerem Erwärmen entweder keine völlige Lösung eintrat oder die Lösung durch Ausscheidungen sich wieder trübte.

Doppelsalze des Quecksilberjodids mit Jodkalium. Die Doppelsalze $HgJ_2 . 2KJ . 2H_2O$ und $HgJ_2 . KJ . H_2O$ wurden von W. Pawlow[3]) durch Lösen der Bestandtheile in den entsprechenden Mengenverhältnissen in Wasser und Stehenlassen im Exsiccator erhalten. Nimmt man auf 1 Mol. HgJ_2 2 Mol. KJ, so erhält man zunächst die zweite Verbindung und alsdann aus der Mutterlauge die erste. Das Doppelsalz $HgJ_2 . KJ . H_2O$ vom Schmelzpunkt ca. 105° krystallisirt in langen Nadeln, die sehr hygroskopisch sind und an der Luft leicht zerfliessen. Durch Wasser werden sie in die Bestandtheile des Dppelsalzes HgJ_2 und KJ zersetzt. In Aceton und Alkohol löst sich die Verbindung ohne Zersetzung. Das Doppelsalz $HgJ_2 . 2KJ . 2H_2O$ bildet Drusen matter Krystalle, die an der Luft feucht werden. Sie lösen sich ohne Zersetzung in Wasser, Aceton, Aether und Alkohol. Der Verfasser beschreibt zum Schluss das Verhalten dieser Verbindung beim Erhitzen.

Ueber das wasserfreie, amorphe und krystallinische Dimerkurammoniumjodid; von Maurice François[4]). Zur Darstellung des amorphen Dimorkurammoniumjodids werden 30 g HgJ_2 sorgfältig mit 30 cc Ammoniakflüssigkeit (D. 0,923) verrieben, die weiche Paste wird sodann mit weiteren 30 cc Ammoniak in einen Kolben gespült und letzterer 24 Stunden stehen gelassen. Man bringt darauf die weisse Masse (Merkurdiammoniumjodid) in einen Mörser und verreibt sie mit 90 cc 25 %iger Natronlauge. Die Masse bleibt unter einer Glocke 5 Tage stehen, wird während dieser Zeit bisweilen umgerührt, sodann an der Pumpe abgesaugt

1) Helfenb. Ann. 1900. 2) Pharm. Ztg. 1901, 174.
3) Chem. Centralbl. 1901, I, 363. 4) Compt. rend. 130, 571.

und gewaschen. Man wiederholt die Behandlung mit Natronlauge noch zweimal, wobei man das letzte Mal das Gemisch nicht 5 Tage bei gewöhnlicher Temperatur stehen lässt, sondern es 2 Stunden auf dem Wasserbade in einer Schaale erhitzt. Das gewaschene und bei 50° getrocknete Product ist reines Dimerkurammoniumjodid Hg_2NJ; die Ausbeute betrug 18 g. In krystallinischer Form lässt sich das Dimerkurammoniumjodid darstellen, wenn man 10 g HgJ_2 mit 50 cc Ammoniak, wie oben angegeben, verreibt, die weiss gewordene Masse mit 700 cc Ammoniak in eine Flasche spült, sie in dieser 8 Tage stehen lässt, die Flüssigkeit, welche man jeden Tag zweimal umgeschüttelt hatte, filtrirt und das Filtrat mit dem doppelten Volumen Ammoniakflüssigkeit vom gleichen spec. Gewicht mischt. Nach 24—48 Stunden beginnen sich kleine, dunkelrothe, fast schwarz aussehende Krystalle von Dimerkurammoniumjodid abzuscheiden.

Wirkung des concentrirten Ammoniaks auf das Merkurdiammoniumjodid; von Maurice François[1]). Das Dimerkurammoniumjodid, auch Tetramerkurammoniumjodid genannt, entsteht im Sinne folgender Gleichung, wenn Merkurijodid mit einem grossen Ueberschuss von concentrirtem NH_3 erhitzt wird: $2HgJ_2 + 4NH_3 + H_2O = 3NH_4J + Hg_2NJH_2O$. Das unlösliche Dimerkurammoniumjodid scheidet sich ab, während Ammoniumjodid in Lösung bleibt. Bei der Einwirkung des conc. NH_3 wird zunächst Merkurdiammoniumjodid $HgJ_2 . 2NH_3$ gebildet, welches sich dann in Hg_2NJ und NH_4J zersetzt. Es lässt sich die Bildung dieses Zwischenproductes nachweisen, wenn man zuerst ein geringes Volumen conc. Ammoniaks auf das Merkurijodid, z. B. 20 cc NH_3 vom spec. Gew. 0,923 auf 10 g HgJ_2, reagiren lässt. Die Verbindung bleibt in einem verschlossenen Gefäss unbegrenzte Zeit lang weiss, setzt man aber einen Ueberschuss von NH_3 hinzu, so bräunt sich die Masse rasch und das Merkurdiammoniumjodid verwandelt sich in das Dimerkurammoniumjodid. Man kann diese Reaction durch folgende Gleichung ausdrücken:

$$2(HgJ_2 . 2NH_3) = Hg_2NJ + 3NH_4J.$$

Verfasser hat constatirt, dass diese Zersetzung des Merkurdiammoniumjodids durch conc. NH_3 begrenzt und umkehrbar ist. Im Augenblick des Gleichgewichts enthält ein bestimmtes Volumen der ammoniakalischen Flüssigkeit eine für eine gegebene Temperatur und Concentration des NH_3 constante Menge von freiem Ammoniumjodid.

Die Identität des rothen und gelben Quecksilberoxydes; von J. Koster und S. Stork[2]). Aus den Versuchen der Verfasser, die gelbes und 1—2 Stunden lang zerriebenes rothes Quecksilberoxyd mit Oxalsäure und Wasser am Rückflusskühler erhitzten und die unveränderte Oxalsäure titrirten, ergiebt sich folgendes: Der Unterschied beider Quecksilberoxyde bezüglich ihres Verhaltens

1) Compt. rend. 130. 332. 2) Chem. Ztg. 1901, Rep. 362.

gegen Oxalsäure ist kein qualitativer, sondern nur ein quantitativer. Dieser Unterschied wird um so geringer, je feiner man das rothe Quecksilberoxyd zerreibt. Es wird hierdurch die Ansicht Ostwalds, nach welchem die beiden Quecksilberoxyde nicht isomer, sondern identisch sind, bestätigt.

Quecksilberoxydulnitrit von der Formel $Hg_2(NO_2)_2$ wurde von P. C. Ray[1]) dargestellt, indem der Boden eines Becherglases bis auf einen kleinen Theil mit Quecksilber bedeckt und das Glas dann mit Salpetersäure vom spec. Gew. 1,041 angefüllt wurde. Die Krystalle, welche sich an der convexen Oberfläche des Quecksilbers bilden, werden durch die bei Beginn der Reaction entwickelten Gase fortwährend bei Seite auf die von Quecksilber freie Bodenfläche getrieben. Lässt man aber über Nacht stehen, so findet sich auf der Oberfläche des Metalls eine Kruste von Nitrit, welche die weitere Einwirkung der Säure auf das Quecksilber verhindert. Man schiebt diese Kruste mit einem Glasstabe bei Seite und bietet so immer wieder eine blanke Metallfläche der Einwirkung der Säure dar. Der Process dauert etwa eine Woche. Will man das Nitrit chemisch rein erhalten, so muss das Salz mit einer reichlichen Menge Wasser einige Zeit zum Sieden erhitzt werden. Es zersetzen sich dabei etwa 18 % des Nitrits nach der Gleichung $Hg_2(NO_2)_2 = Hg + Hg(NO_2)_2$, während bei Weitem der grössere Theil desselben als solches in Lösung geht. Die gesättigte Lösung wird noch heiss durch ein gehärtetes Filter filtrirt und das Filtrat kräftig mit einem Glasstabe umgerührt. Auf diese Weise erhält man ein feines Krystallmehl, welches auf porösem Thon getrocknet und im Exsiccator aufbewahrt wird. Die Gegenwart selbst von Spuren von Luftfeuchtigkeit bewirkt eine langsame Zersetzung unter Bildung von Stickoxyden.

Ueber die Chemie der Quecksilberverbindungen als Desinfectionsmittel; von B. Krönig und Th. Paul[2]).

Herstellung in Wasser leicht löslicher, Metalle nicht angreifender Quecksilbersalz-Präparate. Die bekannten Sublimatpastillen greifen Metalle an und sind deshalb zur Sterilisation chirurgischer Instrumente nicht recht verwendbar, während die gegen Metalle indifferenten Quecksilbersalze meist schwer löslich in Wasser sind. Um letztere Quecksilbersalze in Wasser leicht löslich zu machen, werden dieselben, wie z. B. Quecksilbercyanid, $Hg(CN)_2$, Quecksilberoxycyanid, $HgOHg(CN)_2$, Quecksilber-p-phenolsulfonat, $C_6H_4OH \cdot SO_3Hg$, mit einfach- oder doppeltkohlensauren Alkalien vermischt und dann in bekannter Weise in Pastillenform gepresst. D. R.-P. 121656. M. Emmel, München[3]).

Ueber die Constitution pharmaceutisch wichtiger organischer Quecksilberverbindungen; von O. Dimroth[4]).

---

1) Liebig's Annalen 316, Heft 2; d. Pharm. Ztg. 1901.
2) Münch. med. Wchschr. 1901, No. 12; Pharm. Ztg. 1901, 373.
3) Chem. Ztg. 1901, S. 527. 4) Pharm. Ztg. 1901, 352.

Gold.

Eine volumetrische Werthbestimmung des Aurum chloratum, wie sie H. Reeb in Vorschlag gebracht hat, beruht auf der Entfärbung des Salzes durch Natriumthiosulfat. Da diese Entfärbung sich regelmässig nur unter der Bedingung eintritt, dass man die Goldchloridlösung in die Lösung des Thiosulfates giesst, die Berechnung des Gewichtes es aber nöthig macht, die Thiosulfatlösung in die Goldchloridlösung einzuführen, benutzt Verf. den folgenden Kunstgriff: Man setzt einerseits eine 1 %ige Titerlösung von Goldchlorid, andererseits eine 0,1 %ige wässrige Lösung von Natriumthiosulfat an, misst dann 1 cc der Goldlösung ab und setzt ihr 3—6 Tropfen einer gesättigten Jodkaliumlösung zu. Die beim Umrühren der Lösung sofort eintretende tief braune Färbung zeigt an, dass das Goldchlorid sich in Jodid und freies Jod umsetzt. Diese braune Lösung wird durch tropfenweisen Zusatz der 0,1 %igen Natriumthiosulfatlösung entfärbt. Die Zahl der Cubikcentimeter der verbrauchten Natriumthiosulfatlösung, mit 4 multiplicirt, ergiebt dann in Hundertsteln den Titer des Goldchlorids. Um also z. B. genau 1 cc der 1 %ig. Goldchloridlösung zu entfärben, gebraucht man 10 cc der 0,1 %ig. Natriumthiosulfatlösung; der Titer des Chlorids wird sein: 10 cc $\times$ 4 = 40 %, d. h. 100 g Chlorid enthalten 40 g reines Gold [1]).

c. Organische Chemie.

1. *Methanderivate.*

a. Kohlenwasserstoffe und zugehörige Verbindungen.

Vermuthliche Entstehung der Petroleumlager. C. Engler und E. Albrecht [2]) beobachteten, dass in zahlreichen Versteinerungen von Ammoniten und Muscheln, welche bei der Station Roth-Malsch in Baden gefunden wurden, sich ein hellgelbes bis braunes Oel vorfand. Es lag die Annahme nahe, dass dieses Oel dem thierischen Fett einer marinen Fauna entstammte. Die Untersuchung ergab jedoch, dass diese Oele fast bis zu 100 % aus Kohlenwasserstoffen bestanden, und dass die Resultate auffallend mit der Analyse eines Erdöles aus Baku übereinstimmten. Es konnte somit kein Zweifel bestehen, dass wirkliches rohes Erdöl in dem Muschelkalk vorhanden war. Dasselbe konnte auch nicht der Fettrest von Lebewesen sein, die sich in den Wohnkammern der Petefracten aufgehalten hatten, da einmal die Menge des in einzelnen Kammern gefundenen Petroleums so bedeutend war,

1) Phot. Mittheil.; d. Chem. Ztg., 1901, Rep. 1901, 144.
2) Ztschr. f. angew. Chem. 1901, 913.

dass das Fett und die Gesammtsubstanz des betreffenden Thieres nicht ausgereicht hätte, um dieselbe bilden zu können, sodann fand sich das Oel nicht nur in Muschelkalk, sondern auch in anderen zufällig entstandenen kleinen Hohlräumen in Liaskalk vor. Die Verfasser deuten nun die Ansammlung dieses Petroleums in der Weise, dass dasselbe durch starken Druck aus dem umgebenden bituminösen Gestein innerhalb langer Zeit ganz allmählich in die Wohnkammern und die übrigen Hohlräume des Kalksteins hineingepresst worden ist. Es liegt die Annahme nahe, dass Petroleumlager in vielen Fällen in der Weise entstanden sind, dass in Sandstein und andere poröse Gesteine das Petroleum unter dem Druck der umgebenden bituminösen Erdschichten hineingedrückt worden ist, ähnlich wie aus einem öligen Niederschlag das Oel in eine darüber oder darunter befindliche poröse Thonplatte hineintritt oder hineingepresst werden kann.

Filtrationsvorgänge von Petroleum-Rohöl durch Floridaerde. Day machte auf dem Petroleumcongress in Paris darauf aufmerksam, dass die zur Aufhellung von Erdölproducten verwandte Fullererde die Eigenschaft besitze, ein Rohöl, welches durch dieselbe hindurch filtrirt wird, in Fractionen von verschiedenem specifischem Gewicht und verschiedenem Siedepunkt zu zerlegen. Er glaubt daher, dass die Charakterverschiedenheiten von Rohölen verschiedener Lagerstätten zum Theil nur auf Filtrationsvorgängen des Oeles innerhalb der Gebirgsschichten beruhen. Engler und Albrecht[1]) haben nun eine Reihe von Versuchen zur Nachprüfung obiger Angaben angestellt. Zu denselben wurde Floridaerde, ein Aluminiummagnesiumhydrosilicat angewandt, weil dieselbe ein besseres Entfärbungs- und Fractionirungsvermögen besitzt als die gewöhnliche englische Fuller-Erde. Das Untersuchungsergebniss war, dass bei der Filtration des Rohöls die leichteren Theile des Oels zuerst aus der Erde austreten, worauf später die specifisch schwereren und langsamer wandernden folgen. Die Scheidung der Kohlenwasserstoffe des Erdöls in der Floridaerde ist jedoch lediglich eine Capillaritätswirkung; es ist aber sehr wahrscheinlich, dass man im Aluminiummagnesiumhydrosilicat ein Mittel besitzt, welches zur Trennung von Flüssigkeitsmengen, deren Scheidung durch Destillation Hindernisse im Wege stehen, Werth besitzt. Beide Autoren glauben jedoch nicht, dass die verschiedenen natürlichen Erdöle durch ähnliche Capillarfiltration durch poröse Erdschichten sich differenzirt haben, da sehr wahrscheinlich nach der Trennung durch Diffusion ein Wiederausgleich stattfinden musste. Die chemische Natur der Erdöle nahe gelegener Fundstätten ist ferner qualitativ so verschieden, dass an einen gemeinsamen Ursprung nicht gedacht werden kann. Veränderungen in dem allgemeinen Charakter des Erdöls gehen allerdings bei der Filtration durch Erdschichten vor sich, beispielsweise kann ein dunkles Rohöl eine völlige Entfärbung erfahren.

---

1) Ztschr. f. angew. Chem. 1901, 889.

Ueber die Zusammensetzung des japanischen Petroleums berichteten Maberg und Takano[1]). Es besteht zum grösseren Theile aus Kohlenwasserstoffen der Reihe C_nH_{2n}. Wahrscheinlich enthalten die sehr schweren Oele Kohlenwasserstoffe mit zwei oder mehr Methylenringen der Reihe C_nH_{2n-2} oder C_nH_{2n-4}. Einige Oele enthalten feste Paraffin-Kohlenwasserstoffe, andere nicht. Die Menge an Benzolderivaten ist relativ kleiner, als im californischen Petroleum. Die Menge der Stickstoff und Schwefelverbindungen ist ganz verschieden. In einigen Oelen waren sie ebenso hoch, in anderen viel niedriger, wie im californischen Petroleum. Die japanischen Oelfelder haben sich sehr rasch entwickelt, sie liegen in der Provinz Echigo und nehmen ungefähr 90 % der nördlichen Küste des japanischen Meeres ein.

Ueber rumänisches Erdöl berichtete Tanasescu[2]). Das Oel von Berca ist eine dicke Flüssigkeit von braunschwarzer Farbe mit schwach ätherischem Geruche und einer Dichte von 0,8240 bei 15° C. Bei der Destillation im Engler'schen Apparate gehen bis 150° C. 23,19 %, von 150 bis 300° C. 46,30 % Destillate über. Die chemische Zusammensetzung ist 85,08 % C., 23,71 % H, 0,20 % S. Das Oel enthält ziemlich grosse Mengen Kohlenwasserstoffe der Benzolreihe; das Gleiche gilt von den Oelen von Casin, Resca, Colibasi, Campeni. Alle rumänischen Oele sind undurchsichtig, bis auf das von Campeni-Tarjol, welches durchsichtig hellgelb ist. Alle fluoresciren grünlich. Die Dichte schwankt von 0,7833 bis 0,9443. Die Viscosität variirt von 1,04 bis 4,88. Die schweren Fractionsöle charakterisiren sich durch grössere Dichte gegenüber den russischen und amerikanischen, von 0,920 bis 0,935 bei 15° C.

Ueber eine interessante *Synthese von Kohlenwasserstoffen* berichtete Sabatier auf dem in Paris abgehaltenen Congress für reine Chemie. Leitet man ein Gemisch von Acetylen mit überschüssigem Wasserstoff über eine mässig erhitzte Schicht reducirten Nickels von etwa 35 cm Länge, so findet Hydrogenirung des Acetylens statt zu gesättigten Kohlenwasserstoffen der Fettreihe. Ungesättigte Kohlenwasserstoffe fehlen in dem erhaltenen Gemisch, während bei Anwendung von frisch reducirten Eisen statt Nickel ungesättigte Kohlenwasserstoffe der Fettreihe, wie Aethylen u. s. w., und daneben cyklische Kohlenwasserstoffe auftreten. Die so aus dem Acetylen erhaltenen Kohlenwasserstoffgemische ähneln im Aussehen, sowie im Geruch sehr dem Petroleum[3]).

Ueber die Entfernung des Methans aus der Atmosphäre; von V. Urbain[4]). Die Thatsache, dass trotz der stellenweise sehr starken Methanentwickelung an der Erdoberfläche der Methangehalt der Luft nicht zunimmt, weist darauf hin, dass das Methan aus der Luft stets wieder entfernt wird. Angaben, wonach das

---

1) d. Chem. Ztg. Rep. 1901, 142. 2) Chem. Ztg. Rep. 1900, 270.
3) Pharm. Ztg. 1901, 69. 4) Compt. rend. 132, 384.

Ozon der Atmosphäre die Entfernung des Methans bewirken solle, veranlassten den Verfasser, Luft, die 1 % Methan enthielt, langsam durch einen Berthelot'schen Ozoniseur zu leiten, jedoch wurden unter weitaus günstigeren Bedingungen, wie sie je in der Atmosphäre vorkommen können, kaum 1/8 der Methanmenge verbrannt. Das Ozon kann daher nicht einzig und allein die Entfernung des Methans aus der Atmosphäre bewirken. Weitere diesbezügliche Versuche des Verfassers haben nun ergeben, dass an der Entfernung des Methans in erster Linie die Pflanzen betheiligt sind.

Zur Prüfung des Benzinum Petrolei auf Benzol empfiehlt H. Linke[1]) die Anwendung von Formalinschwefelsäure. Schon bei geringen Spuren desselben tritt nach Zusatz dieses Reagens eine braune Ausscheidung auf, während reines Petroleumbenzin (Gemenge von Pentan, Hexan und Heptan) unverändert bleibt.

Die Eigenschaften und Werthbestimmung der Vaseline des Handels besprach M. Hoehnel[2]). Es kommen für dieselbe besonders die äussere Beschaffenheit und Farbe in Betracht, dann der Erstarrungspunkt, die Viscosität, die Jodzahl sowie der Brechungsindex. Ferner ist das Verhalten der verschiedenen Vaselinesorten zu Permanganat und der Gehalt derselben an flüchtigen Kohlenwasserstoffen bei der Beurtheilung in Betracht zu ziehen. Durch die von Hoehnel festgestellte Jodzahl wird bewiesen, dass mit der alten Anschauung, dass amerikanische Petroleumderivate nur Methankohlenwasserstoffe und keine ungesättigten enthalten, gebrochen werden muss. Sämmtliche zahlreichen untersuchten amerikanischen Vaselinen gaben eine Jodzahl von 7 bis 10, enthielten demnach erhebliche Mengen ungesättigter Kohlenwasserstoffe; danach ist nicht anzunehmen, dass die ungesättigten Kohlenwasserstoffe erst bei der Darstellung entstanden sind. Die ungesättigten Kohlenwasserstoffe scheinen vielmehr die leichtflüchtigeren Bestandtheile der natürlichen Vaselinen zu sein.

Die Bestimmung des Erstarrungspunktes von Paraffinmassen; von Rich. Kissling[3]). In ein starkwandiges Becherglas bringt man soviel geschmolzenes (etwa 10—30 g) völlig klares Paraffin (Ceresin, Paraffinmasse, Talg etc.), dass beim Umrühren der geschmolzenen Masse mittelst eines Thermometers die Kugel des letzteren sich stets noch einige Millimeter unterhalb der Flüssigkeitsoberfläche befindet. Bei der Untersuchung der gewöhnlichen Handelsparaffine, deren Schmelzpunkt innerhalb 50 und 60° liegt, benutzt Verf. das dem amtlichen Petroleumprober beigegebene Wasserbadthermometer, bei Paraffinmassen das Oelthermometer desselben Apparates. Das mit Paraffin etc. beschickte Becherglas wird nun durch Erwärmen auf eine etwa 10° über dem Erstarrungspunkte der betr. Substanz liegende Versuchstemperatur gebracht und dann in ein mit Wasser von gleicher Temperatur

---

1) Ber. d. D. Pharm. Ges. 1901, 262. 2) Pharm. Ztg. 1901, 28, 391.
3) Chem. Rev. 1901, S. 141.

beschicktes Becherglas eingebracht, dessen Durchmesser etwa 10 mm grösser ist, als derjenige des ersteren. Man wählt die Grössenverhältnisse zweckmässigerweise so, dass bei einer Beschickung des äusseren Becherglases mit 100 cc Wasser, des inneren mit 20 cc der zu prüfenden Substanz die Wasseroberfläche etwa 20 mm über der Paraffinoberfläche liegt. Die zu prüfende geschmolzene Masse wird nun mit dem Thermometer so lange ebenmässig umgerührt, bis die Ausscheidung von Flocken beginnt. Der in diesem Augenblick vom Thermometer angezeigte Wärmegrad gilt als Erstarrungstemperatur. Die veröffentlichten Analysen zeigen gute Uebereinstimmung.

Wenn man dreibasische Phosphorsäure anstatt Schwefelsäure bei dem gewöhnlichen Verfahren zur Gewinnung von *Aethylen* verwendet, so kann dasselbe besonders rein dargestellt werden, wie G. S. Newth in der Chemic. Society (London) mittheilte. Man erhitzt sirupförmige Phosphorsäure in einem Kolben bis auf 200° und setzt dann tropfenweise Aethylalkohol zu der siedenden Flüssigkeit zu. Bei etwa 220° findet eine reichliche Gasentwicklung statt; die Flüssigkeit schäumt nicht auf und verkohlt auch nicht. Das erhaltene Aethylen ist frei von Kohlendioxyd und schwefliger Säure. Lässt man Phosphorsäure analog auf Methylalkohol wirken, so entwickelt sich reiner Methyläther; aus Propylalkohol entsteht ebenso Propylen [1]).

Petrosapol; von S. Ehrmann [2]). Das Petrosapol ist ein seifenhaltiger, aus Petroleumrückständen dargestellter Körper von brauner Farbe und salbenartiger Consistenz, der als Salbe oder Salbengrundlage theils allein, theils mit Vaseline verwendet wird. Einer seiner wesentlichsten Vorzüge ist der hohe Schmelzpunkt (90° C.), weshalb er beim Auflegen auf die Haut nicht dünnflüssig wird. Dargestellt wird das Präparat von der Firma G. Hell & Co., Troppau. Verf. hatte gute Erfolge mit dem neuen Mittel bei Ekzemen und Akne. Es wurde in Verbindung mit Zinc. oxydat., Amylum, Resorcin, Epikarin und Talcum angewandt.

Ueber die chemische Zusammensetzung und Bildung der Asphalte; von Otto Helm [3]). In der „Natur" hatte H. Messmer in der Annahme, dass Asphalt ein sauerstoffhaltiger Körper ist, die Bildung desselben in folgender Weise erklärt: „Aus der Zersetzung von Organismen (Thieren, Pflanzen) bei Abschluss von atmosphärischer Luft entstehen Kohlenwasserstoffe; die leichteren verdunsten, die schwereren verdichten sich zu Oelen und zu festen Massen. Diese Oele und festen Massen nehmen, wo sie mit der atmosphärischen Luft in Berührung kommen, aus derselben Sauerstoff auf, werden dadurch Bergtheer und schliesslich zu Asphalt". Der Verfasser widerspricht dieser Anschauung unter Hinweis auf seine Ausführungen im Archiv der Pharmacie 1878, S. 507, in

1) Pharm. Ztg. 1901, 934.
2) Klin. ther. Wchschr. 1901, 1273.
3) Apoth. Ztg. 1901, 563.

denen er den Asphalt als „eine schwefelhaltige Kohlenwasserstoffverbindung, welche keinen Sauerstoff enthält", bezeichnete. Während Kayser der Meinung ist, dass der Asphalt aus Erdölbestandtheilen und Schwefel oder Schwefelverbindungen bei hoher Temperatur, vielleicht unter Mitwirkung vulkanischer Kräfte, entstanden ist, führt der Verfasser die Entstehung des Asphalts auf eine Umwandlung von Zellsubstanz durch sehr lang andauernde Einwirkung schwefelhaltiger Gase und Flüssigkeiten bei erhöhter Temperatur unter Luftabschluss zurück und hält die Erdöle für Destillationsproducte des Asphalts.

Die Chloroformbildung aus Milchsäure; von O. Eberhard[1]. Es ist bekannt, dass Milchsäure mit Chlorkalk leicht Chloroform bildet; jedoch ist diese Reaction noch nicht genauer untersucht worden. Von vornherein sollte man denken, dass die Chloroformbildung nach folgender Gleichung vor sich gehen würde:

$$(CH_3CH(OH)COO)_2Ca + 6CaOCl_2 = 2Ca{OOCH \atop OOCH} + 2CHCl_3 + 3CaCl_2 + 2Ca(OH)_2,$$

das heisst aus 180 Theilen Milchsäure würde man 239 Theile Chloroform erhalten. In Wirklichkeit erhält man nur gerade die Hälfte der berechneten Menge. Wie Verf. fand verläuft der Process nicht nach obiger, sondern nach folgender Gleichung:

$$2(CH_3CH(OH)COO)_2Ca + 12CaOCl_2 = Ca(OOCH)_2 + 2CHCl_3 + 9CaCl_2 + 5H_2O + 3CaCO_3 + CO_2 + Ca(OOCCH_3)_2.$$

Mit dem praktischen Beweis für diese Formel ist Verf. noch beschäftigt.

Ueber Jodoform; von E. Desesquelle[2]. 1 Theil Jodoform löst sich in 6 Theilen Aether, in 12 Theilen siedenden und 80 Th. kalten Alkohols von 90 %, in 14 Theilen Chloroform, in 14 Th. Naphthol-Kampher, in 3 Theilen Schwefelkohlenstoff, in 1 Theil Allylsulfid, in 30 Theilen Olivenöl, in 16 Theilen Kampheröl, in 40 Theilen flüssigen Paraffins. Der Geruch des Jodoforms lässt sich dadurch verdecken, dass man 10 g mit 50 Tropfen Zimmtöl, 50 Tropfen Eukalyptusöl, 50 Tropfen Pelargoniumöl, 20 Tropfen Pfefferminzöl, 0,5 g Thymol, 1 g Phenol und 5 g Kampher vermischt. Die Lösung in Naphtholkampher wird durch Mischen von 1 g Jodoform mit 14 Theilen einer Mischung aus 1 Theil β-Naphthol und 2 Theilen Kampher bereitet. Beim Zusammenreiben verflüssigt sich die Mischung; dieselbe ist sehr geeignet zur Bereitung von Salben. In ähnlicher Weise lassen sich auch Mischungen von Jodoform mit Phenol, Salol, Thymol und Kampher herstellen. Jodoformvaseline stellt der Verfasser durch Vermischen einer Jodoformlösung in Schwefelkohlenstoff mit verflüssigter Vaseline her. Zum Aufpinseln eignet sich eine Lösung von 1 Theil Jodoform in 9 Theilen ätherischer Benzoetinctur.

---

1) Ztschr. f. öff. Chem. 1901, S. 125.
2) Bull. sciences pharm. 1901, Octbr.

Das Verhalten der Kakodylsäure im Organismus; von A. Heffter[1]). Die Kakodylsäure (Dimethylarsinsäure, $(CH_3)_2AsOOH$) wird im Organismus zum Theil durch Oxydation in arsenige oder Arsensäure übergeführt, die im Harn erscheint. Der grössere Theil der Kakodylsäure wird unverändert ausgeschieden. Die pharmakologische Wirkung ist mit grosser Wahrscheinlichkeit auf die gebildeten Arsenoxyde zurückzuführen. Eine Anzahl thierischer Organe (in erster Linie Leber, Magen und Darm) enthalten Substanzen, die mit energischer Reductionskraft begabt sind. Sie sind im Stande Kakodylsäure zu reducieren unter Bildung von Kakodyloxyd.

b. Einsäuerige Alkohole, Aether und Substitute derselben.

P. Mazé[2]) hat seine Untersuchungen über die *Erzeugung von Alkohol durch Pflanzen* weiter fortgesetzt. Im besonderen beobachtete er die Bildung von Alkohol bei der Keimung von ölführenden Samen. Er ist der Ansicht, dass hierbei Körper, welche die Gruppe CH_2 enthalten, infolge der Aufnahme von Sauerstoff in solche mit der Gruppe CHOH umgewandelt werden. Bei den Samen von Ricinus soll die Bildung von Alkohol besonders deutlich hervortreten.

Zum Nachweis von Methylalkohol in pharmaceutischen Präparaten erhitzt Sieker 4 bis 8 cc des Präparates in einem langen Reagensrohr unter Vorlage einer auf dunkle Rothgluth erhitzten, oxydirten Kupferspirale. Ist Methylalkohol vorhanden, so wird das Kupferoxyd reducirt und der Geruch nach Formaldehyd tritt mehr oder weniger deutlich auf[3]).

Zum Nachweise von Methylalkohol in Aethylalkohol geben Raikow und Schtarbanow[4]) eine neue Methode an, welche sehr empfindlich sein soll. Sie beruht auf der Ueberführung des Methylalkohols in Formaldehyd. Sie bewirken diese Oxydation durch Einhängen einer glühenden Platinspirale in einen Erlenmeyer'schen Kolben, der das Alkoholgemisch enthält. Es hat sich gezeigt, dass die Oxydation am glattesten verläuft, wenn der leere Raum des Kolbens 70 bis 100 cc Inhalt bei einer Höhe von 10 cm besitzt. Die Platinspirale muss aus 0,3 mm starkem Draht bestehen, da sowohl bei dünnerem, wie bei stärkerem Draht die Oxydation nicht einheitlich verläuft, sondern auch Aethylalkohol zu Formaldehyd oxydirt wird. Die Spirale hängt 0,5 cm über der Flüssigkeitsoberfläche. Zur Einleitung der Oxydation wird das Alkoholgemisch ein wenig angewärmt; letzteres muss vorher mit geglühter Potasche vollständig entwässert und auch die Oxydation in Gegenwart von Potasche vorgenommen werden.

1) Arch. experim. Pathol. u. Pharm. 1901, S. 230.
2) Compt. rend. 1900, S. 424. 3) Chem. Ztg. 1901, Rep. 125.
4) Chem. Ztg. 1901, 433.

da ein Wassergehalt die Aldehydirung stört. Es zeigte sich bei den Versuchen, dass der Formaldehyd neben dem Acetaldehyd durch den Geruch und die Einwirkung auf die Nasenschleimhäute und Augen erkannt werden kann, wenn das Alkoholgemisch noch 1 % Methylalkohol enthält. Ist noch weniger Methylalkohol vorhanden, so kann man ihn anreichern, indem man eine grössere Menge des Gemisches fractionirt und das erste Zehntel des Destillates gesondert auffängt und dieses oxydirt. Man kann hierbei aber auch so verfahren, dass man eine grössere Menge des Alkoholgemisches während längerer Zeit oxydirt, die aus dem Kolben aufsteigenden Aldehyddämpfe mit einem Trichterrohr auffängt und in ein Reagensglas, welches etwa 4 cc Wasser enthält, und von da noch in eine Waschflasche einleitet unter Zuhilfenahme einer Saugpumpe. Dann sammelt sich der Formaldehyd vornehmlich in dem Reagensrohre an, während der Acetaldehyd durch Kochen entfernt werden kann, sodass auch geringe Mengen Formaldehyd nachgewiesen werden können. Die Verfasser haben die Oxydationsversuche dann auch mit anderen Stoffen ausgeführt und gefunden, dass Aceton nur in der ersten Minute stechend riechende Oxydationsproducte entwickelt, deren Geruch sich aber von dem des Formaldehyds wesentlich unterscheidet, später ist nur der stumpfe, milde Geruch des Acetondampfes vorhanden. Bei den Versuchen mit Aether musste die Spirale ganz oben an die Oeffnung des Kolbens gehalten werden, da sich in Folge der schnellen Verdampfung des Aethers die Spirale sonst nicht glühend erhält. Es bildet sich ein Dampf mit äusserst scharfem Geruche, der sich von dem des Formaldehydes ebenfalls deutlich unterscheidet. Bei der Oxydation von Alkohol-Aethergemischen wird er sehr gemildert, sodass es scheint, als ob zwischen Acetaldehyd und den Oxydationsproducten des Aethers eine Bindung einträte.

Ueber eine neue Farbenreaction des Alkohols. Beim Ueberschichten einer mit Rhodankalium versetzten verdünnten Kobaltchlorürlösung mit Alkohol färbt sich letzterer, wie R. Grassini[1]) zeigt, himmelblau. Die Anwesenheit von Nickel hindert nicht diese Reaction, die anscheinend auf einer Reduction des Kobaltsalzes beruht, da Wasserstoffsuperoxyd die Färbung aufhebt. Wie Aethylalkohol verhalten sich auch Methyl-, Amyl- und Isobutylalkohol, während Aether und Ester diese Farbenreaction nicht geben. Man kann demnach mit dieser Methode auch Alkohol in wasserhaltigen Aethern, Fruchtessenzen des Handels u. s. w. nachweisen. Zu 2—3 cc einer 5 %igen Kobaltchloridlösung setzt man 2—3 cc Rhodankaliumlösung und fügt alsdann mit einer Pipette unter sanftem Schütteln den zu prüfenden Ester oder Aether hinzu. Bei Gegenwart von Alkohol ist nach einigem Stehen die obere Schicht mehr oder weniger intensiv blau gefärbt, besonders schön an der Berührungsfläche beider Flüssigkeiten.

---

1) L'Orosi 1900, 224.

Darstellung von Hartspiritus. D. R.-P. No. 126090 von Act.-Ges. für Spiritus-Beleuchtung und -Heizung in Leipzig. Während der bisher in den Handel gebrachte Hartspiritus aus einer einen Schwamm bildenden Seife besteht, die den Spiritus aufgesaugt hat und nach der Verbrennung als Rückstand bleibt. setzt man nach vorliegendem Verfahren dem Spiritus 20—40 % Collodium zu oder löst Nitrocellulose unmittelbar in mit Aether versetztem Spiritus auf. Man erhält eine Gallerte, die sich in beliebige Formen zertheilen lässt. Bei der Verbrennung bleibt fast kein Rückstand.

Reinigen und Entwässern von Aether. D. R.-P. 124230 von H. Timpe in Berlin. Man behandelt den Rohäther mit 30 bis 50 %iger Schwefelsäure bei gewöhnlicher Temperatur. Es wird dadurch sowohl der Alkohol als auch das Wasser vollkommen entfernt. Die Eigenschaft, dem Aether Alkohol zu entziehen, kommt zwar der Schwefelsäure in um so höherem Maasse zu, je concentrirter die Säure ist. Dagegen besitzt die Schwefelsäure die Eigenschaft, dem Aether Wasser zu entziehen, nur bei niederer Concentration, und zwar zwischen 30 und 50 % Gehalt an H_2SO_4. Damit nicht durch Verdampfen des Aethers Verluste entstehen, arbeitet man bei niederer Temperatur [1].

Zur Prüfung von *Aether pro narcosi* empfiehlt E. Merck [2] an Stelle der Jodkaliumprobe die Günther'sche Probe. Ueberschichtet man in einem Uhrglase oder Glasschälchen einen Cubikcentimeter einer frisch bereiteten Ferrosulfatlösung (1 = 10) mit 10 cc Aether und lässt einige Tropfen Natronlauge zufliessen, so darf sich das entstandene grünlichweisse Eisenhydroxydul innerhalb einer Minute nicht braun färben.

Das Merkarbid $C_2Hg_6O_4H_2$ erhielt K. A. Hofmann [3] schon vor einiger Zeit beim Kochen von gelbem Quecksilberoxyd in wässerig-alkoholischer Kali- oder Natronlauge. Er konnte diese Base fernerhin erhalten als Endproduct der Einwirkung von gelbem HgO und etwas wässerigem Alkali auf Aethylalkohol, Acetaldehyd, Propylalkohol, Allylalkohol, Amylalkohol, Cellulose, Stärke, Rohrzucker. Methylalkohol oder Formaldehyd lieferten keine Spur davon. Aus der Existenz des sehr beständigen Chlorids $C_2Hg_6Cl_6$ ist zu folgern, dass alle Quecksilberatome an Kohlenstoff gebunden sind. Die Zersetzung des Chlorids in der Hitze mit Hydrazinhydrat lieferte Aethan, woraus sich die Constitution $Cl_3Hg_3 : C — C : Hg_3Cl_3$ ergiebt. Aus diesem Chlorid lässt sich die Base regeneriren, weshalb Verf. sie auffasst als ein theilweises Anhydrid des durch 6Hg.OH-Gruppen substituirten Aethans:

$$(HO.Hg)_3 : C — C : (Hg.OH)_3 \text{ giebt}$$
$$(HO.Hg)(OHg_2) : C — C : (Hg_2O)(Hg.OH).$$

Das Merkarbid $C_2Hg_6O_4H_2$ ist ausserordentlich beständig gegen wässerige Reagenzien, hat eine ausgesprochene Basennatur und

1) Pharm. Ztg. 1901, 858. 2) E. Merck's Bericht über 1900.
3) Ber. d. D. chem. Ges. 1900, 1328.

explodirt bei höherer Temperatur äusserst heftig. Auch gegen heisse, concentrirte Laugen und Säuren, sowie gegen starke Oxydationsmittel ist es sehr beständig. Beim längeren Erhitzen mit starker Salzsäure geht es in das sauerstofffreie Chlorid $C_2Hg_6Cl_6$ über; bei Zimmertemperatur werden durch 10 % Salzsäure nur die zwei Hydroxylgruppen durch Chlor ersetzt, und es entsteht ein Salz der Formel $C_2Hg_6O_2Cl_2$. Dieselbe Verbindung wird durch Behandlung der Base mit heisser Chlorkaliumlösung erhalten. Das Chlorid liefert beim Digeriren mit einer Lösung von Salmiak in Ammoniakwasser und darauf folgendes Waschen mit Ammoniaklösung ein gelbstichig weisses Pulver der Zusammensetzung $C_2Hg_6O_2(NH_3)_2Cl_2$.

Verbindungen von Aethylen und Allylalkohol mit Merkurisalzen stellten K. A. Hofmann und J. Sand[1]) dar. Aus Aethylen und Merkurisalzen entstehen je nach der Natur der betreffenden Säure und je nach den specielleren Versuchsbedingungen Aethen-, Aethanol- oder Aether-Quecksilberverbindungen; aus Allylalkohol und Merkurisalzen: Allen- bezw. Allylalkohol-Merkurisalze. — Aus Sublimatlösung fällt durch Aethylen ein weisser, dem Quecksilberchlorür ähnlicher Niederschlag, dessen alkalische Lösung beim Einleiten von CO_2 das Aetherchlorid $Cl.Hg.CH_2.CH_2.O.CH_2.Hg.CH_2Cl$ fallen lässt. Nebenher bildet sich aus $HgCl_2$ und Aethylen auch das ziemlich leicht lösliche Doppelsalz des Aethanolchlorids mit Quecksilberchlorid: $CH_2(OH).CH_2.HgCl + HgCl_2$, welches aus Weingeist umkrystallisirt werden kann. Aetherquecksilberbromid $Br.Hg.CH_2.CH_2.O.CH_2.CH_2.Hg.Br$ entsteht aus dem Niederschlage von Aethylen und möglichst schwach saurer Merkurisulfatlösung durch Lösen in Kalilauge, Zusatz von Bromkalium und Sättigen mit Kohlensäure. Es ist ein feines, weisses, in Wasser, Alkohol und Aether kaum lösliches Pulver. Aus Allylalkohol und Merkurisalzen erhielten die Verff. Allenverbindungen von der allgemeinen Formel $X.Hg.C_3H_3$ uud daraus durch Lösen in Kalilauge und Fällen mit Säure die Allylalkoholquecksilbersalze $X.Hg.C_3H_5O$, so Allenmerkurinitrat $NO_3.Hg.C_3H_3$ und Allylalkoholmerkurinitrat $NO_3.Hg.C_3H_5O$.

Dimethylsulfat als Alkylirungsmittel empfehlen F. Ullmann und P. Wenner[2]). Dasselbe kann das Jodmethyl in allen Fällen ersetzen und reagirt meistens noch bedeutend rascher und besser als dieses. Der hohe Siedepunkt von 188° gestattet zudem die Ausführung der Methylirung immer in offenen Gefässen. Die Methylirung verläuft in den meisten Fällen quantitativ.

Das Arbeiten mit Schwefelsäuredimethylester erfordert nach Angabe der Actien-Gesellschaft für Anilin-Fabrikation zu Berlin grosse Vorsicht, da derselbe schädlich auf den Organismus, besonders auf die Athmungsorgane einwirkt. Die Dämpfe desselben greifen die Schleimhäute stark an und führen bei Einathmung zu einer

1) Ber. d. D. chem. Ges. 1900, 2692.
2) Ber. d. D. chem. Ges. 1900, 2476.

starken Verätzung der Athmungsorgane. Besonders gefährlich ist das Arbeiten mit Schwefelsäuredimethylester dadurch, dass die Dämpfe geschmacklos, nahezu geruchlos sind und die Schleimhäute anscheinend zu anästhesiren vermögen, sodass die schädigende Wirkung um so stärker erst dann auftritt, wenn dasselbe bereits einige Zeit eingeathmet wurde [1]).

Ueber das Zurückgehen von Spiritus Aetheris nitrosi haben E. H. Farr und Wright [2]) unter den verschiedensten Bedingungen Versuche angestellt. Aus denselben geht hervor, dass diffuses, wenn auch helles Licht keine chemische Wirkung auf den Spiritus Aetheris nitrosi hat; dagegen ist directes Sonenenlicht schädlich. Wie schon Harvey beobachtet hatte, gewähren braun gefärbte Glasflaschen absoluten Schutz. Wenn die Gläser nicht ganz gefüllt sind, findet ebenfalls ein Zurückgehen des Spiritus statt, und zwar infolge von Verflüchtigung, so lange, bis die darüber befindliche Luft mit dem Dampfe des Spiritus gesättigt ist.

c. Dreisäuerige Alkohole.

Zur Bestimmung des Aschengehaltes des Glycerins verfährt Ferrier [3]) folgendermaassen. 10 g des Glycerins werden in einer Platinschaale verdampft unter möglichster Vermeidung des Spritzens. Der theerartige Rückstand wird verbrannt und dann mit 5 bis 6 cc Wasser ausgelaugt. Dann wird noch ein zweites Mal mit 5 bis 6 cc Wasser nachgewaschen. Der Rückstand in der Schaale wird getrocknet und zu Ende verbrannt, dann werden die Waschwässer in der Schaale eingedampft und getrocknet und kurz geglüht (1 bis 2 Sec. bei Rothgluth). Man erhält sehr übereinstimmende Resultate.

Vergiftungserscheinungen durch parfürmirtes Glycerin. Hunerfrauth [4]) konnte an sich selbst, sowie an einer Patientin starke Vergiftungserscheinungen, besonders beängstigende Herzerscheinungen in Folge einer Darmeinspritzung von 5 g parfümirten Glycerins zur Stuhlerzeugung wahrnehmen. Die Vergiftung war auf Maiglöckchenextract zurückzuführen, welches der Drogist zum Zwecke der Parfümirung dem Glycerin, und zwar auf 5 kg Glycerin 10 g Extract der Convallaria majalis, zugesetzt hatte.

Darstellung von Calciumglyceroarsenat; von Pagel [5]). Eine Mischung aus Glycerin und Arsensäure in geeigneten Mengenverhältnissen erwärmt man mehrere Tage lang auf dem Wasserbade, setzt dann ein gleiches Volumen Wasser hinzu, neutralisirt mit Kalkmilch und filtrirt. Das Filtrat dampft man auf ein geringes Volumen ein und fällt das Glyceroarsenat durch Zusatz von 95 %igen Alkohol aus. Man sammelt dasselbe und wäscht es zunächst mit Alkohol, dann mit Aether aus. Auf diese Weise er-

1) Die chem. Industr. 1900, 559. 2) Chem. Ztg. 1901, Repert. 28.
3) Chem. Ztg. 1900, Rep. 364. 4) Deutsche Med. Wchschr. 1901, 471.
5) Journ. Pharm. Chim. 1901, XIII, 449.

hält man das Calciumglyceroarsenat als ein körniges, in Wasser und Alkohol unlösliches, in organischen und Mineralsäuren leicht lösliches Pulver. Die Arsensäure ist mit den üblichen Reagenzien (Ammoniummolybdat, Schwefelwasserstoff) nicht nachweisbar. Das Salz krystallisirt mit 2 Molekülen Krystallwasser. Nach der Calcium- und Arsenbestimmung besitzt die Verbindung folgende Zusammensetzung:

$$O = As\begin{smallmatrix}O\\ \ \\O\end{smallmatrix}Ca \quad \backslash OC_3H_5\begin{smallmatrix}OH\\OH\end{smallmatrix} + H_2O.$$

Das Präparat soll gegen Tuberkulose Anwendung finden.

d. Viersäuerige Alkohole.

Darstellung von Mannit und ähnlichen Substanzen. Mannit oder diesem ähnliche Substanzen werden dargestellt, durch Reducirung von Zuckerverbindungen der Formel $C_6H_{12}O_6$, wie z. B. Glycose, auf elektrolytischem Wege. Die beiden Räume eines durch eine poröse Scheidewand getheilten Gefässes werden mit Wasser bezw. mit einer wässerigen Glycoselösung gefüllt. Durch die Flüssigkeit wird ein elektrischer Strom geleitet, wobei der positive Pol in das Wasser eintaucht, der negative Pol in die Glycoselösung. Wenn die Reduction vollendet ist, lässt man die Lösung ablaufen und dampft sie ab, um das Product in fester Form zu gewinnen. Die poröse Scheidewand kann fortgelassen werden, indem man beide Pole in die Glycoselösung eintauchen lässt. Engl. Pat. 9438.

Eine Farbenreaction des Mannits gründet H. Wefers Bettink [1]) auf die Thatsache, dass Mannit als ein Alkohol, in dem die Gruppe CH_2OH enthalten ist, durch schwache Oxydationsmittel in einen Aldehyd verwandelt werden kann. Kocht man ihn mit verdünnter Schwefelsäure und Kaliumdichromat, so ändert sich durch Reduction der Chromsäure unter Bildung von Chromisulfat die gelbe Farbe der Flüssigkeit in blaugrün. Bindet man durch Natron die freie Schwefelsäure und fügt Kupferlösung hinzu, so scheidet sich beim Kochen Kupferoxydul ab unter Oxydation des Mannits zu dem Aldehyd d-Mannose. Man weist also die Gegenwart von Mannit sicher nach, indem man 0,01 g der Substanz in 1 cc verdünnter Schwefelsäure (20 %) löst, 3 Tropfen Kaliumdichromatlösung (1:25) zufügt und eine Minute lang kocht. Die nun blaugrüne Flüssigkeit macht man mit einigen Tropfen Natronlauge alkalisch, wobei ein geringer Niederschlag von Chromhydroxyd entsteht, der abfiltrirt werden kann. Dann giebt man 1 cc Kupferlösung hinzu und kocht. Die Abscheidung von Kupferoxyd zeigt dann die Anwesenheit des aus dem Mannit entstandenen reducirenden Zuckers. Natürlich muss man sich vorher vergewissern, dass

1) Nederl. Tijdschr. v. Pharm. 1901, Novbr.; d. Pharm. Ztg. 1901, 965.

andere reducirende Stoffe oder Rohrzucker nicht vorhanden waren. Die ersteren erkennt man beim Kochen des Mannits mit Kupferlösung, den Rohrzucker an der Braunfärbung einer Lösung von 0,05 g des Mannits in 3 cc Schwefelsäure, der später 1 Tropfen Wasser zugefügt wurde.

Ueber die Oxydation des Erythrits durch das Sorbosebacterium; Bildung eines neuen Zuckers, der Erythrulose; von Gabriel Bertrand[1]). Das Sorbosebacterium, welches fähig ist, sich auf Kosten des in der Nährlösung enthaltenen Erythrits zu entwickeln, bildet hierbei gemäss der Gleichung:
$CH_2OH.CHOH.CHOH.CH_2OH + O = CH_2OH.CO.CHOH.CH_2OH + H_2O$ einen neuen reducirenden Zucker, die Erythrulose. Dieser, in bekannter Weise aus der Culturflüssigkeit isolirte Zucker, ein dicker, gelber, bisher nicht zu krystallisirender Syrup, löst sich äusserst leicht in absolutem Alkohol, selbst wenn dieser mit dem mehrfachen Volumen Aether versetzt ist, er reducirt Fehlingsche Lösung in der Kälte, verbindet sich mit Natriumbisulfit und ist durch Hefe nicht vergärbar. Die wässerige Lösung der Erythrulose dreht nach rechts; das Drehungsvermögen des Zuckers nimmt in den ersten Stunden nach erfolgter Lösung beträchtlich zu und erreicht ungefähr + 12°. Der Zucker reagirt in concentrirter wässeriger Lösung mit Phenylhydrazin, Brom- und Benzylphenylhydrazin, jedoch konnten die entstandenen Hydrazone wegen ihrer Leichtlöslichkeit nicht in krystallinischem Zustande erhalten werden. Dagegen entsteht in der heissen, verdünnt essigsauren Lösung mit Phenylhydrazin ein in goldgelben Nadeln krystallisirendes Osazon $C_{16}H_{18}N_4O_2$ vom Schmp. 174°, welches sich in siedendem Benzol ziemlich leicht, in Aceton und Alkohol sehr leicht löst. Das p-Bromphenylerythrulosazon $C_{16}H_{16}N_4Br_2O_2$ ist weniger löslich, wie das vorhergehende Osazon und schmilzt bei 194—195°. Bemerkenswerth ist die grosse Beständigkeit des neuen Zuckers gegenüber Bromwasser; es entsteht keine einbasische Säure mit C_4.

e. Fettsäuren der Formel $C_nH_{2n}O_2$, Aldehyde und Ketone.

Eine billige Methode zur Darstellung von Ameisensäure ist der Nitritfabrik G. m. b. H. in Köpenick patentirt worden. Dieselbe, von M. Goldschmidt[2]) ausgearbeitet, besteht darin, dass man Kohlenoxyd unter Druck auf in Pulverform gebrachtes Aetznatron einwirken lässt. Es ist auf solche Weise möglich geworden, Formiat und demgemäss auch freie Ameisensäure zu bis dahin ungeahnt billigen Preisen in den Handel zu bringen, und es steht bei der Aehnlichkeit, welche die Ameisensäure in chemischer Beziehung mit der Essigsäure zeigt, zu erwarten, dass sie dieser in freiem Zustande sowohl, als in Form ihrer Salze industriell bald erhebliche Concurrenz machen wird. Es wird auch bereits aus dem Formiat nach einem ebenfalls von Goldschmidt gefundenen,

1) Compt. rend. 130, 1330. 2) Chem. Ztg. 1901, Rep. Nr. 39.

patentirten Verfahren Oxalat hergestellt, so dass auch hier, wie das in der Technik in letzter Zeit des Oefteren der Fall gewesen, die Fabrikation einen dem bisher üblichen insofern entgegengesetzten Gang nimmt, als sie die Muttersubstanz zum Tochterpräparat macht und umgekehrt.

Die chemische Energie der Ameisensäure ist nach Cazeneuve[1]) stark genug, um die Salpetersäure aus den Nitraten auszutreiben. Mischt man Kaliumnitrat mit Brucin und giesst auf das Gemenge concentrirte, krystallisirbare Ameisensäure, so tritt augenblicklich die charakteristische Brucin-Salpetersäurereaction ein. Ebenso tritt die Rothfärbung ein, wenn man die Ameisensäure auf weisses krystallisirtes Brucinnitrat giesst. Mit allen Nitraten erhält man dieselbe Reaction. Die Homologen der Ameisensäure: Essig-, Propion-, Butter-, Valeriansäure zersetzen in der Kälte Nitrate nicht. Beim Erhitzen von Brucinnitrat mit einem Ueberschuss dieser Säuren entsteht eine braune Färbung. Je höher die Säure in der Reihe steht, desto langsamer erfolgt die Reaction.

Darstellung von hochprocentiger Essigsäure aus essigsaurem Calcium. D. R.-P. No. 121199 von E. A. Behrens und Joh. Behrens in Bremen. Man löst das durch Schwefelsäure zu zersetzende essigsaure Calcium ganz oder theilweise in mindestens 60%iger Essigsäure und trennt die Essigsäure von dem bei der Reaction entstehenden Niederschlag von Calciumsulfat durch Destillation oder Filtration. Bei Anwendung verdünnter Essigsäure als Lösungsmittel tritt infolge Hydratisirung ein Steifwerden der Gipsmasse ein, wenn man nicht bei höheren Temperaturen arbeitet.

Ueber *Liquor Alumini acetici* schreibt K. Dieterich[2]): Man hat der unbrauchbaren Vorschrift abzuhelfen gesucht, indem man früher 2,5 bis 3% Aluminiumoxyd vorschrieb, jetzt aber nur 2,3 bis 2,6%. Man hat also, wie schon früher vorgeschlagen, den Gehalt an Aluminium herabzusetzen versucht. Dies ist aber nur in der Bestimmung des Aluminiums, nicht in der eigentlichen Vorschrift gethan worden. Das nach der Vorschrift des D. A.-B. IV. erhaltene Präparat ist nach wie vor unhaltbar und zu stark an basischem Aluminium-Acetat. Dass das specifische Gewicht jetzt erweitert worden ist, macht die Sache auch nicht besser. Es ist im Gegentheil jetzt noch eben so schwierig, ein den Anforderungen des Arzneibuches in jeder Hinsicht entsprechendes und haltbares Präparat herzustellen, wie früher. Man kann auch hier nur empfehlen, entweder mildere Anforderungen zu stellen oder aber ein Präparat mit einem noch geringeren Gehalt, mit ungefähr nur 5 bis 6% basischem Aluminiumacetat, herstellen zu lassen

Darstellung von Seife aus fettsaurem Ammon und Kochsalz. Versetzt man fettsaures Ammon mit Kochsalz oder anderen Natriumsalzen, so gelangt nach Angabe von C. Stiepel[3]) Natronseife zur Ausscheidung. Zur technischen Fabrikation lässt man

---

1) Chem. Ztg. 1901, Rep. 137. 2) Helfenberger Annalen 1900
3) Seifenfabr. 21, 768.

in eine ammoniakalische Kochsalzlösung flüssige oder geschmolzene Fettsäuren unter Umrühren einfliessen: eine Erwärmung der Masse ist zu vermeiden; es scheidet sich dann körnige Seife aus. Dieselbe wird solange mit starker Kochsalzlösung ausgewaschen, bis sie salmiakfrei ist. Aus der angereicherten Unterlauge wird der Salmiak wieder gewonnen. Die Darstellung der Seife nach diesem neuen Verfahren ist unter der Bedingung brauchbar und nutzbringend, dass ein Verlust des Ammoniaks möglichst vermieden wird.

Maassanalytische Bestimmung der Aldehyde. Eine allgemein anwendbare Methode empfiehlt M. Ripper[1]). Dieselbe beruht darauf, dass die Alkalibisulfite sich an Aldehyde direct anlagern und dass dieses angelagerte saure schwefligsaure Alkali durch Jod nicht oxydirbar ist. Von der zu untersuchenden Aldehydlösung wird eine ungefähr halbprocentige, womöglich wässerige Lösung hergestellt. 25 cc dieser Aldehydlösung werden in einem etwa 150 cc fassenden Kölbchen zu 50 cc der Lösung des sauren schwefligsauren Kaliums, welche 12 g $KHSO_3$ im Liter enthält, fliessen gelassen. Das Kölbchen stellt man gut verschlossen $^1/_4$ Stunde beiseite. Während der Zeit bestimmt man den Jodwerth von 50 cc obiger Kaliumdisulfitlösung mit Hilfe einer $^1/_{10}$ Normaljodlösung. Dann titrirt man mit derselben $^1/_{10}$ Normaljodlösung die Menge der nicht gebundenen schwefligen Säure in der Aldehydlösung zurück. Die Differenz zwischen dem Verbrauch an Jod im ersten und im zweiten Falle ergiebt den Gehalt an gebundener schwefliger Säure bezw. an Aldehyd in 25 cc der Aldehydlösung.

Acidimetrie der Aldehyde und Ketone; von A. Astruc und H. Murco[2]). Die von Astruc ausgeführten Untersuchungen über die Alkalimetrie und Acidimetrie der Amine, Phenole und organischen Säuren fortsetzend, haben die Verfasser das Verhalten der Aldehyde und Ketone dem Helianthin, Phenolphthaleïn und Poirrier-Blau gegenüber studirt. — Die einwerthigen, fetten und aromatischen Aldehyde verhalten sich den 3 Indicatoren gegenüber völlig neutral. Von den zweiwerthigen Aldehyden ist nur das Glyoxal untersucht worden. Die Sättigung dieses Körpers durch Alkali geht nur sehr langsam vor sich; Helianthin ist hier als Indicator unbrauchbar, Phenolphthaleïn und Poirrier-Blau werden erst beeinflusst, wenn 1 Mol. Alkali zugesetzt worden ist. Chloral, Chloralhydrat, Chloralalkoholat und Bromal reagiren Poirrier-Blau gegenüber wie einbasische Säuren. Oxybutylaldehyd und die Aldehydzucker verhalten sich den 3 Indicatoren gegenüber neutral, dagegen sind Salicylaldehyd und p-Oxybenzaldehyd, ferner das Vanillin und Piperonal nur dem Helianthin gegenüber neutral und reagiren mit dem Phenolphthaleïn und Poirrier-Blau wie einbasische Säuren. Die einwerthigen, fetten und aromatischen Ketone verhalten sich den 3 Indicatoren gegenüber, wie die entsprechenden Aldehyde, neutral. Acetylaceton reagirt Phenolphthaleïn gegenüber sauer, kann aber nicht durch dieses titrirt werden, weil der Farbenum-

1) Monatschr. f. Chem. 1900, 1079. 2) Compt. rend. 131. 943.

schlag früher eintritt, bevor 1 Mol. Alkali zugesetzt ist; dem Poirrier-Blau gegenüber verhält es sich dagegen wie eine einbasische Säure. Das Methylacetylaceton kann dagegen durch Poirrier-Blau nicht mehr titrirt werden. Monochloraceton und Monobromacetophenon sind Helianthin gegenüber neutral, Phenolphthaleïn und Poirrier-Blau gegenüber einbasische Säuren; die Neutralisation vollzieht sich wie beim Glyoxal sehr langsam. Die Ketonzucker verhalten sich den 3 Indicatoren gegenüber neutral. Brenztraubensäure und Lävulinsäure reagiren mit dem Phenolphthaleïn und Poirrier-Blau, weniger gut mit dem Helianthin, wie einbasische Säuren.

Wird das durch Erhitzen von Paraformaldehyd entstehende Gas in geeigneter Weise durch flüssige Luft abgekühlt, so erhält man nach C. Harries[1]), den *Formaldehyd in fester Form* als weisse Krystallmasse, welche bei — 92° zu einer milchigen, jedoch leicht klar zu filtrirenden Flüssigkeit schmilzt. Diese ist mit abgekühltem Aether in jedem Verhältnisse mischbar. Versetzt man eine derartige Lösung unter Abkühlung mit der äquimolekularen Menge Acetessigester, so entsteht eine ölige Substanz, in welcher vielleicht der Formaldehydessigester $CH_3 . CO(CH_2 . OH)COO . C_2H_5$ vorliegt.

Ein *Beitrag zur Wohnungsdesinfection mit Formaldehyd ohne Apparate;* von Rapp[2]).

Ueber *Formalindesinfection;* von Utz[3]).

Akroleïn in Formaldehyd zur Desinfection. Versetzt man Formaldehydlösungen mit Akroleïn, ev. in Form von Lösung, so wird die desinficirende Kraft der Aldehydlösung wesentlich erhöht. D. R.-P. 116974, Kalle & Co., Biebrich a. Rh.[4]).

Ueber Gewichts- und Volumprocente beim Verkauf von Formaldehyd brachte die Chemiker-Zeitung[5]) eine Zuschrift des Vereins für chemische Industrie in Frankfurt a. M. Ursprünglich ist Formaldehyd in Lösungen von 40 Gewichtsprocenten gehandelt worden. Da aber diese Lösungen in der kalten Jahreszeit sich trübten, wurde der Aldehydgehalt herabgemindert und ca. 40 %ige Lösungen in den Handel gebracht. Es wurden dann die Lösungen als 40 volumprocentig bezeichnet, um den Preis niedrig erscheinen zu lassen. Dies ist so zu verstehen, dass in 100 Liter (= 108 kg) 40 kg Formaldehyd enthalten sind. In Wirklichkeit sind das 37 Gewichtsprocente. Diese Verhältnisse haben unreelle Verkäufer benutzt, indem sie die Bezeichnung „Volum" wegliessen, sodass mit diesen Verhältnissen nicht vertraute Käufer diese Angebote für besonders billig hielten. Gegen Reclamationen waren die Verkäufer einfach durch die Erklärung geschützt, dass sich die Offerte natürlich auf Volumprocente bezogen habe. Der Preisunterschied beträgt etwa 9 %.

1) Ber. d. D. chem. Ges. 1901, 635. 2) Apoth. Ztg. 1901, 805.
3) Apoth. Ztg. 1901, 57.
4) Chem. Ztg. 1901, S. 119. 5) Chem. Ztg. 1901, 519.

Die verschiedenen Methoden der Formaldehydbestimmung besprach Peska [1]). Die älteste und am weitesten verbreitete ist die von Legler, welche auf der Bildung des Hexamethylentetramins aus Formaldehyd und Ammoniak: $6CH_2O + 4NH_3 = N_4(CH_2)_6 + 6H_2O$ beruht. Es werden 5 g Formaldehydlösung mit 50 cc Normal-Ammoniaklösung versetzt und eine Stunde an einem lauwarmen Orte stehen gelassen. Dann säuert man mit Normalsäure an und titrirt mit Ammoniak zurück. In dieser Ausführung ist aber die Methode nicht ganz genau, da sich das Hexamethylentetramin mit freier Säure wieder in Formaldehyd und Ammoniak zersetzt. Man darf also nur mit der Normalsäure zur Neutralität zurücktitriren. In der Erkennung des Neutralisationspunktes liegt aber die Hauptschwierigkeit bei dieser Methode, da in Folge der leichten Zersetzlichkeit des gebildeten Körpers ein scharfer Umschlag nicht zu erhalten ist. Man erhält zunächst einen Punkt, wo die blaue Farbe des Lackmus eben verschwindet und einer unbestimmten Platz macht. Bei weiterem Zusatze von Säure tritt für kurze Zeit die wirklich neutrale Farbe auf, um dann in die unbestimmte zurückzugehen. Dies Spiel wiederholt sich fortgesetzt. Der erste Punkt ist der richtige und an diesem muss man mit der Titration aufhören. Zuverlässig und sicher ist die Jodmethode nach Romijn, wobei der Formaldehyd in alkalischer Lösung mit überschüssigem Jod zu Ameisensäure oxydirt wird. $CH_2O + J_2 + H_2O = CO_2H_2 + 2HJ$. Da das ameisensaure Natrium durch Jod nicht weiter verändert wird und ebensowenig etwa vorhandener Methylalkohol, so ist die Methode absolut genau, wenn in dem Formaldehyd keine fremden Substanzen, wie Aethylalkohol, Aceton oder Acetaldehyd enthalten sind, die jedoch durch die eintretende Jodoformbildung erkannt werden. 5 g Formaldehyd werden abgewogen und auf 500 cc verdünnt. Von der Lösung werden 5 cc abgemessen, mit 20 cc $^1/_{10}$-Normal-Jodlösung und 5 cc Normallauge versetzt. Nach fünfzehn Minuten setzt man 5 cc Normalsäure zu und titrirt mit $^1/_{10}$-Normal-Thiosulfatlösung zurück. 1 cc $^1/_{10}$-Normal-Jodlösung = 0,0015 g CH_2O. Von den übrigen Methoden ist keine besonders empfehlenswerth. Die Blank-Finkenbeiner'sche giebt 1 bis 2 % zu hohe Resultate. Die von Klar oder Clowes-Tollens sind entweder für die Praxis zu complicirt oder zu langwierig.

Auch Blank und Finkenbeiner [2]) haben mit der Jodmethode zuverlässige Resultate erhalten, sind aber der Ansicht, dass das von ihnen ausgearbeitete Verfahren der österreichischen Pharmakopoe [3]) empfehlenswerther sei.

Die quantitative Bestimmung des Formaldehyds mittelst Kaliumpermanganats in alkalischer Lösung ist schon von H. M. Smith versucht worden. Hierbei wird Formaldehyd von Kaliumpermanganat in der Kälte zu Ameisensäure oxydirt, in der Wärme, beim

1) Chem. Ztg. 1901, 743. 2) Chem. Ztg. 1901, 794.
3) Dies. Ber. 1898, 301.

Kochen, zu Wasser und Kohlensäure. $2KMnO_4 + KOH + 3HCOH = 2MnO(OH)_2 + 3H.COOK$, — $4KMnO_4 + 2KOH + 3H.COH = 4MnO(OH)_2 + 3K_2CO_3$. Der Endpunkt ist schwer zu erkennen, wesshalb sich die Anwendung von Vergleichsröhren empfiehlt, wodurch die Ausführung etwas umständlich wird. Glatt und rasch dagegen gelangt man ans Ziel, wie L. Vanino und E. Seittert[1]) gefunden haben, wenn man in stark schwefelsaurer Lösung unter Zuhilfenahme von Wasserstoffsuperoxyd arbeitet. Die Grundlage dieser Methode ist aus folgenden Formeln ersichtlich: $4KMnO_4 + 6H_2SO_4 + 5H.COH = 2K_2SO_4 + 4MnSO_4 + 5CO_2 + 11H_2O$, — $2KMnO_4 + 5H_2O_2 + 3H_2SO_4 = K_2SO_4 + 2MnSO_4 + 8H_2O + 5O_2$. Zur Ausführung bringt man 35 cc $^{3}/_{10}$-Normalkaliumpermanganatlösung am besten in eine gut schliessende Glasstöpselflasche von ca. 250 g Inhalt, verdünnt mit einer zuvor hergestellten und abgekühlten Mischung von 30 g concentrirter Schwefelsäure und 50 g Wasser und lässt in diese Flüssigkeit 5 cc einer ca. 1 %igen Formalinlösung, welche man zuvor durch Verdünnen von 10 cc käuflichem Formalin auf 400 cc erhalten hat, langsam unter stetem Umschütteln eintropfen. Man verschliesst nun die Flasche und stellt unter zeitweiligem Umschütteln 10 Minuten bei Seite. Hierauf misst man den Ueberschuss von Kaliumpermanganat mit einer empirischen, gegen Kaliumpermanganat eingestellten, etwa $^{1}/_{10}$-normalen Wasserstoffsuperoxydlösung zurück.

Vanino[2]) hat ferner die Bestimmungsmethode mit Silbernitrat so modificirt, dass sie practisch anwendbar ist. Versetzt man nämlich eine Formaldehydlösung mit Silbernitrat und Natronlauge, so scheidet sich elementares Silber und Silberoxyd aus; giebt man zu diesem Gemisch verdünnte Essigsäure, so geht das Silberoxyd in Lösung, während das ausgeschiedene Silber unverändert zurückbleibt: $4AgNO_3 + 4NaOH = 2Ag_2O + 4NaNO_3 + 2H_2O$; — $2Ag_2O + 2NaOH + 2HCOH = 2HCOONa + 4Ag + 2H_2O$. Zur Ausführung des Verfahrens löst man 2 g Silbernitrat in Wasser, giebt reine, chlorfreie Natronlauge bis zu stark alkalischer Reaction hinzu, lässt dann sofort unter Umrühren in diese Mischung 5 cc einer Formaldehydlösung (z. B. aus 10 cc käuflichem Formalin und 100 cc Wasser hergestellt) zufliessen und stellt das Gemisch, vor Licht geschützt, bei Seite. Nach ungefähr $^{1}/_{4}$ Stunde giesst man die klare, überstehende Flüssigkeit auf ein zuvor gewogenes Filter, digerirt den Niederschlag 3—4 Mal mit ungefähr 5 %iger Essigsäure und bringt denselben aufs Filter. Hierauf wäscht man so lange mit durch Essigsäure schwach angesäuertem Wasser aus, bis durch Zusatz von verdünnter Salzsäure keine Chlorsilberreaction mehr eintritt, trocknet bei 105° und wägt. 216 g entsprechen 30 g Formaldehyd.

Die gasvolumetrische Bestimmung des Formaldehyds gründet E. Riegler[3]) auf eine einfache Methode, welcher folgende That-

1) Ztschr. f. anal. Chem. 1901 9; d. Pharm. Ztg. 1901, 808.
2) Ztschr. f. anal. Chem. 1901, 11; d. Pharm. Ztg. 1901, 1033.
3) Ztschr. f. anal. Chem. 1901, Nr. 2.

sachen zu Grunde liegen. Bringt man Hydrazinsulfat ($N_2H_4H_2SO_4$) mit einer Jodsäurelösung zusammen, so wird sämmtlicher Stickstoff frei: $5(N_2H_4H_2SO_4) + 4HJO_3 = 5N_2 + 12H_2O + 5H_2SO_4 + 4J$. Ist aber gleichzeitig Formaldehyd vorhanden, so verbindet sich dieser Körper mit dem Hydrazin zu einem Hydrazon, welche Verbindung durch Jodsäure erst nach einiger Zeit zerlegt wird. Wird demnach eine Hydrazinsulfatlösung von bekanntem Gehalt mit einer Formaldehydlösung und hierauf mit Jodsäure behandelt, so wird eine dem gebildeten Hydrazon entsprechende Menge Hydrazin unzerlegt bleiben und mithin das Volumen des Stickstoffs ein kleineres sein. Bezüglich der Ausführung des Verfahrens sei auf die Originalarbeit verwiesen.

Mittheilungen über die *Anwendbarkeit der Formaldehydschwefelsäure (2 cc Formaldehydlösung von 40 % und 100 cc Schwefelsäure) als Reagens* auf Phenole, Alkaloïde und cyklische Kohlenwasserstoffe wurden von verschiedenen Seiten gemacht; so von Denigés[1]), von C. Elias[2]) und von H. Linke[3]). Diesen Mittheilungen gegenüber macht Kobert[4]) darauf aufmerksam, dass ihm in Gemeinschaft mit Marquis die Priorität dieser Reactionen gebühre, da er schon vor Jahren 310 verschiedene Körper auf ihr Verhalten gegen Formaldehydschwefelsäure geprüft habe.

Lysoform; von Carl Arnold[5]). Das unter diesen Namen in den Handel kommende Präparat hat nichts mit dem Lysol gemeinsam. Es ist eine klare, fast farblose Flüssigkeit, von schwach aromatischem Geruche, zugleich nach Formaldehyd riechend, vom spec. Gew. 1,0398 bei 15°, gegen Lackmus und Phenolphthaleïn stark alkalisch reagirend. 100 g der Destillation unterworfen, ergaben als Destillat eine Lösung von Formaldehyd in verdünntem Weingeist, andere Bestandtheile liessen sich nicht nachweisen; der Destillationsrückstand betrug 46,9 % und bestand vorwiegend aus Kaliseife, der Aschenrückstand betrug 6,2 %. Lysoform löst sich klar in dest. Wasser und in Weingeist, mit Brunnenwasser giebt es eine schwache Trübung. In Benzol, Chloroform, Schwefelkohlenstoff, Petroläther, Aether etc. ist es unlöslich oder nur trübe löslich. Das Product ist also eine Lösung von Formaldehyd in alkoholischer Kaliseifenlösung, welche schwach parfümirt ist.

Bei Vergiftungen mit Formaldehyd empfiehlt sich die in kurzen Zwischenräumen zu wiederholende Darreichung einiger Tropfen von Liquor Ammonii caustici mit Wasser verdünnt oder von Liquor Ammonii anisatus; immerhin ist aber noch die Anwendung von Liquor Ammonii acetici, welches keine ätzenden Eigenschaften besitzt, vorzuziehen. Das Ammoniak bildet mit Formaldehyd bekanntlich Hexamethylentetramin, welches eine schädigende Wirkung nicht ausübt[6]).

---

1) Bull. soc. Pharm. Bordeaux 40, 329. 2) Pharm. Ztg. 1901, 394 u. 441.
3) Ber. d. D. pharm. Ges. 1901, 5. 4) Pharm. Ztg. 1901, 474.
5) Apoth. Ztg. 1901, 236. 6) Therap. Monatsh. 1901.

Ueber Desinfectionsversuche mit Acetaldehyd; von H. Beitzke[1]). Verf. hat im hygienischen Institut der Universität Halle a. S. Versuche über die Desinfection mit Acetaldehyd angestellt, die zu dem Ergebniss führten, dass der Acetaldehyd mit dem Formaldehyd bei der Wohnungsdesinfection nicht in Wettbewerb treten kann.

Wasserstoffsuperoxyd in Paraldehyd. William Duncan[2]) machte die Mittheilung, dass in allen von ihm untersuchten Proben von Paraldehyd Wasserstoffsuperoxyd enthalten gewesen sei. Diese Verunreinigung macht sich unter Umständen übel bemerkbar, z. B. wenn Jodkalium mit Paraldehyd zusammen verordnet wird; es wird dann freies Jod abgeschieden.

Auf die verschiedenen Angaben über den Schmelzpunkt des Chloralhydrates macht L. Scholvien[3]) aufmerksam. Hirsch giebt in seiner Universalpharmakopöe von 1887 folgende Schmelzpunkte an: Ph. Russ. und Ph. U. St. 58°, Ph. Danic. 57°, Ph. Rom. 56°, Ph. Helvet. 50 bis 51°, Ph. Austr. 50°, Ph. Hispan. und Ph. Gall. 47°, Ph. Belg. 46°. Ausserdem finden sich in Ph. Germ. I 56—58°, Ph. German. II, III und IV sowie Ph. Ital. 1892, Ph. Japan. 1881 und 1886, Ph. U. St. 1893, Ph. Austr. 1889, Ph. Helv. 1893, Ph. Norweg. 1895 und Ph. Fenn. 1885 58°. Diese verschiedenen Angaben hat Verf. einer eingehenden Nachprüfung unterzogen, die ihn zu folgenden Schlussfolgerungen führte: 1. Der von dem Deutschen Arzneibuch, IV. Ausgabe, angegebene Schmelzpunkt des Chloralhydrats ist zu hoch, der Schmelzpunkt des reinen Chloralhydrats liegt bei 50—51°. 2. Der Schmelzpunkt des Chloralhydrats wird durch geringe Mengen von Chloralalkoholat nicht beeinflusst, wohl aber verursachen geringe Differenzen im Wassergehalt Schwankungen des Schmelzpunktes von 49 bis 53°. Diese Schwankungen sind zulässig. 3. Die von dem Deutschen Arzneibuch IV angegebene Prüfung auf Chloralalkoholat ist unbrauchbar; an deren Stelle hat die Jodoform- oder Salpetersäureprobe zu treten. Bei einiger Uebung kann man mit ersterer noch 1 %, mit letzterer $^1/_2$—1 % Alkoholat nachweisen.

Darstellung einer therapeutisch wirksamen Verbindung aus Akroleïn und schwefliger Säure. In eine wässerige, etwa 25 % ige Akroleïnlösung leitet man schweflige Säure bis zur Sättigung ein und bringt die Lösung hierauf in einen Autoklaven, den man 24 Stunden in kochendem Wasser stehen lässt. Es entsteht eine schwarze Flüssigkeit, die man auf dem Dampfbade zur Trockne eindampft, worauf die nach mehrtägigem Stehen hart gewordene Masse gepulvert wird. Das Pulver löst sich leicht in Wasser mit saurer Reaction. Das Product soll als wässerige Lösung zum Auswaschen und Ausspülen von Wunden und erkrankten Körpertheilen, ferner in Salbenform und als Pulver bei eiternden Geschwüren Anwendung finden. D. R.-P. 119802. Kalle & Co., Bieberich a. Rh.[4]).

---

1) Hyg. Rundsch. 1901, S. 425. 2) Pharm. Journ. 1901, S. 594.
3) Ber. d. D. pharm. Ges. 1901, 78. 4) Chem. Ztg. 1901, S. 401.

f. Säuren der Formeln $C_nH_{2n}O_3$, $C_nH_{2n-2}O_2$ $C_nH_{2n-2}O_4$ etc.

Milchsäureanhydrid in der officinellen Milchsäure. Der Anhydridgehalt der officinellen Milchsäure wird in den pharmaceutischen Lehr- und Handbüchern in der Regel sehr nebensächlich behandelt, obgleich er, wie R. Kunz nachgewiesen hat, in sehr vielen Handelspräparaten zu finden ist. Das Anhydrid bildet sich, wie Wislicenus vor Jahren schon beobachtete, in wässrigen Lösungen der Milchsäure nach und nach auch bei gewöhnlicher Temperatur, schneller bekanntlich, wenn man solche Lösungen auf eine Concentration über 80 % eindampft (die officinelle Milchsäure ist 75 %ig). Zur Bestimmung des Anhydridgehaltes der Milchsäure wird nach Kunz eine wässrige Lösung der genau gewogenen Säure angefertigt. (Etwa 5 g Säure auf 250 cc Wasser.) 50 cc dieser Lösung werden in einer Porcellanschaale mit $^1/_2$-Normal-Natronlauge unter Zusatz von Phenolphtaleïn neutralisirt. Nun wird eine genau gemessene, jedenfalls überschüssige Menge an $^1/_2$ Normallauge zugefügt. Bei dem folgenden, etwa fünf Minuten währenden Erwärmen auf dem Wasserbade wird das Anhydrid durch den Einfluss der Lauge in Alkalilactat übergeführt. Darauf lässt man $^1/_2$ Normal-Schwefelsäure bis zur ungefähren Neutralisation zufliessen, fügt noch 1 bis 2 cc der Säure im Ueberschusse dazu und erwärmt nochmals zwei Minuten auf dem Wasserbade, um etwaige aus der Luft angezogene Kohlensäure zu entfernen. Sodann wird mit $^1/_2$ Normallauge austitrirt. Aus der zur Neutralisation und der nach der Neutralisation zur Spaltung erforderlichen Menge Lauge, minus der zugefügten Schwefelsäure, lässt sich nun der Gehalt der Lösung an Milchsäurehydrat und Anhydrid berechnen. Dabei entspricht 1 cc $^1/_2$-Normallauge, 0,045 g Milchsäurehydrat, während 1 cc der zur Spaltung des Anhydrids verwandten $^1/_2$-Normallauge 0,081 g Anhydrid entspricht. R. Kunz fand so in 7 verschiedenen Mustern officineller, reiner Milchsäure 20,25 bis 48,51 % Milchsäureanhydrid (neben 63,90 % Hydrat und 15,85 % Wasser bezw. 43,57 % Hydrat und 7,92 % Wasser). Sämmtliche untersuchten Proben zeigten das richtige specifische Gewicht. Dasselbe giebt demnach keinen genügenden Anhaltspunkt zur Beurtheilung des Präparates. Gänzlich unzulässig aber ist es, wegen des stets vorhandenen Anhydrides den Gehalt der officinellen Milchsäure an Milchsäurehydrat durch einfache Titration zu bestimmen. Nach den Beobachtungen von Wislicenus liegt, wenn die zur Neutralisation einer Milchsäurelösung verbrauchte Menge Natronlauge grösser ist, als die zur nachherigen Spaltung des Anhydrids angewandte, neben Milchsäurehydrat nur das Anhydrid, kein Lactid vor [1].)

Calcium lacto-phosphoricum, über dessen chemische Natur man sich bisher noch im Unklaren war, da man nicht wusste, ob es eine chemische Verbindung oder nur ein Gemenge aus Calcium-

1) Ztschr. d. Oesterr. Ap.-V. 1901, No. 9; d. Pharm. Ztg. 1901, 234.

lactat, Calciumphosphat und Milchsäure ist, hat L. F. Kebler[1]) von Neuem studirt und dabei gefunden, dass die Löslichkeit des Präparates lediglich eine Folge seiner Zusammensetzung ist. Es besteht nämlich aus Calciumlactat, saurem Calciumphosphat, Milchsäure und geringen Mengen von normalem Calciumphosphat. Letzteres wird wahrscheinlich durch die Milchsäure und das saure Phosphat in Lösung gebracht. Jedenfalls erscheint die Annahme berechtigt, dass das Präparat nur ein Gemisch ist, keine chemische Verbindung.

Glyoxylsäure. Doebner[2]) giebt für die Glyoxylsäure, welche durch ihr verbreitetes Vorkommen in der Pflanze, und zwar in unreifen Früchten, wie auch in den Blättern grösseres Interesse in Anspruch nimmt, eine bessere Darstellungsmethode, als bisher bekannt war. Dichloressigsäure wird mit 50%iger Kalilauge genau neutralisirt, mit der anderthalbfachen Menge festem Kaliumacetat versetzt und 1 Stunde am Rückflusskühler gekocht. Vom ausgeschiedenen Chlorkalium wird die Lösung des hierbei gebildeten Kaliumsalzes der Diacetyldioxyessigsäure abfiltrirt:

$$CHCl_2COOK + 2CH_3COOK = 2KCl + \begin{matrix} CH(OCOCH_3)_2 \\ | \\ COOK \end{matrix}$$

und mit der zehnfachen Menge Wasser mehrere Stunden am Rückflusskühler gekocht, wobei sich freie Essigsäure und glyoxylsaures Kalium bilden:

$$\begin{matrix} CH(OCOCH_3)_2 \\ | \\ COOK \end{matrix} + 2H_2O = 2CH_3COOH + \begin{matrix} CH(OH)_2 \\ | \\ COOK \end{matrix}$$

Durch Behandlung mit Baryumacetat erhält man das schwer lösliche Baryumsalz der Glyoxylsäure, woraus dann mit der berechneten Menge verdünnter Schwefelsäure die freie Säure gewonnen wird. Die Glyoxylsäure $C_2H_4O_4$ ist ein farbloser, allmählich gelblich werdender Syrup; krystallinisch konnte sie bis jetzt nicht erhalten werden.

Oxalsäurebildung durch Bacterien. W. Zopf[3]) behandelte in einer vorläufigen Mittheilung die Oxalsäurebildung durch Bacterien aus Traubenzucker. Zunächst wurden die Essigbacterien: Bacterium aceti Hansen, B. acetigenum Henneberg, B. acetosum Henneberg, B. ascendens Henneberg, B. Kützingianum Hansen, B. Pasteurianum Hansen und B. xylinum J. Brown untersucht und bei ihnen nachgewiesen, dass sie sämmtlich die Fähigkeit besitzen, Traubenzucker zu Oxalsäure zu oxydiren. Verfasser nimmt an, dass auch zahlreiche andere Arten Oxalsäure bilden können, besonders solche, welche auch in anderer Richtung Oxydationen auszuführen im Stande sind. Die gebildete Oxalsäure lagert sich in Gestalt von Kalkoxalatkrystallen im Substrate ab. Controlculturen auf zuckerfreien Nährböden zeigten negative Resultate, sodass die

1) Amer. Journ. of Pharm. 1901, Nr. 20; d. Pharm. Ztg. 1901, 888.
2) Liebigs Ann. Chem. 1900, 311, 129. 3) Centralbl. f. Bact. etc. 1900 II 431.

Möglichkeit der Bildung von Oxalsäure aus Kohlenstoffverbindungen des zur Darstellung der Nährböden verwendeten Fleischextractes als ausgeschlossen erscheint.

Zur *Darstellung chemisch reiner Oxalsäure* verfährt man nach O. Schmatolla[1]) in folgender Weise: Man löst 50,0 Oxalsäure in etwa 120,0 absolutem Alkohol soweit als möglich im Wasserbade, und lässt ruhig erkalten und absetzen. Die Lösung enthält die Oxalsäure schon in bedeutend reinerem Zustande, jedoch noch immer mit ganz geringen Mengen von Kaliumbioxalat. Um dieses zu zersetzen und ganz auszufällen, wird sie filtrirt und darauf in der Kälte mit etwa 2—3 Tropfen einer 1 : 2 verdünnten Schwefelsäure versetzt, tüchtig geschüttelt und eine Nacht kalt stehen gelassen. Die letzten Spuren von verunreinigenden Alkalien fallen als völlig unlösliche Sulfate aus, und es bleibt eine alkoholische Lösung, aus der man chemisch reine Säure nach Zusatz von etwas Wasser und Abdunsten des Alkohols gewinnen könnte. Es wäre jedoch zu befürchten, dass etwaige Aethyl-Schwefelsäure und Oxalsäureverbindungen als neue Verunreinigungen auftauchen könnten, deswegen ist es besser, den Alkohol ganz abdunsten zu lassen und den Rückstand mit etwa 200—300 Wasser zu vermischen. Man lässt dann die nur wässerige Lösung einige Stunden in der Kälte stehen, wodurch sich eine etwa mit den Säuren und dem Aethylalkohol gebildete Verunreinigung als schweres Oel abscheidet, und filtrirt vorsichtig ab. Das nun gewonnene Filtrat ist eine reine Oxalsäurelösung. Man dunstet diese auf etwa 150 g ein, am besten in einer flachen Porcellanschaale, die, um hereinfallenden Staub abzuhalten, mit einem Blatt Filtrirpapier, dass durch einen quer darüber liegenden Glasstab in seiner Lage gehalten wird, und lässt schliesslich auskrystallisiren. Die gewonnenen Krystalle werden auf einem Filter gesammelt, einmal mit klarem Wasser nachgewaschen, zunächst bei ganz gelinder Wärme von etwa 35—40°, dann im Exsiccator über trockenem Calciumchlorid getrocknet. Die auf diese Weise erhaltene Säure erwies sich als vollkommen vollwerthig, dagegen zeigte eine aus 12 % Salzsäure gewonnene noch immer wesentliche Verunreinigungen, abgesehen von der ausserordentlich unangenehmen Arbeit mit der Salzsäure und einer sehr geringen Ausbeute. Es erschien unmöglich, die Salzsäure ganz herauszuwaschen.

Beitrag zur experimentellen Erforschung der Wirkung und des physiologisch-chemischen Verhaltens der Oxalsäure und ihres neutralen Natriumsalzes; von Ed. v. Vietinghoff-Scheel[2]).

Die Trennung der Weinsäure und Oxalsäure nach der gebräuchlichen Methode, dass die Mischung mit Essigsäure angesäuert und die Oxalsäure mit Chlorcalciumlösung gefällt wird, ist nach Palladini[3]) nicht quantitativ, da ein Theil der Weinsäure als Calciumtartrat mit gefällt wird, der auch durch Kochen des

1) Apoth. Ztg., 1901 194. 2) Apoth. Ztg. 1901, 358.
3) Chem. Ztg. 1901, Rep. 33.

Niederschlages mit starker überschüssiger Essigsäure nicht gelöst wird.

Zur Darstellung von Kaliumbitartrat aus Weinrückständen stellt man nach Gladyss[1]) eine gesättigte salzsaure Lösung der weinsauren Salze her. Zu dieser wird die durch einen Vorversuch bestimmte Menge einer concentrirten Lösung von Natriumbisulfit zugesetzt und in einem Rührkessel gerührt, bis sich das Kaliumbitartrat ausgeschieden hat, welches gewaschen, ausgeschleudert und getrocknet wird. Zur Umwandlung des Calciumtartrats in Kaliumbitartrat wird Chlorkalium und eine neue Menge Natriumbisulfit hinzugefügt.

Untersuchungen über die Brechweinsteine; von G. Baudran[2]).

Allgemeine Beobachtungen über die Brechweinsteine; von L. Prunier[3]).

Ueber die Einwirkung von Formaldehyd auf Weinsäure und Citronensäure berichtete W. Sternberg[4]). Verf. erhielt dabei das Dimethylentartrat von der Formel $C_8H_6O_6$ und eine Methylencitronensäure von der Formel $C_7H_8O_7$. Verf. bemerkt ferner, dass die Resultate der von Lobry de Bruyn und Alberda van Ekenstein[5]) mitgetheilten Untersuchungen mit den seinigen zum Theil übereinstimmen.

Ueber ein neues pyrogenes Product der Weinsäure; von L. J. Simon[6]). Neben Brenztraubensäure und Brenzweinsäure entsteht bei der Kalcination der Weinsäure in Gegenwart von Kaliumbisulfat eine neue Säure $C_7H_8O_3$ in einer Ausbeute von etwa 1‰ Sie krystallisirt aus Alkohol in kleinen, ziemlich derben Prismen aus siedendem Wasser in feinen Nadeln, die sich in Alkohol, Aether, Essigsäure und in etwa 25 Theilen siedenden Wassers lösen und leicht sublimiren. Die Säure sintert bei 158°, schmilzt bei 164° und wird bei 156° von neuem wieder fest. Die neue Säure ist eine schwache, ungesättigte Säure, sie reagirt Helianthin gegenüber neutral, Phenolphthaleïn und Lackmus gegenüber dagegen sauer, sie addirt in der Kälte Brom, reducirt Kaliumpermanganat, ist aber auf Fehlingsche Lösung selbst in der Siedehitze ohne Wirkung. Das in wässeriger Lösung alkalisch reagirende Kaliumsalz $C_7H_7O_3K \cdot 2H_2O$ krystallisirt in fettglänzenden Blättchen die sich in Wasser und Alkohol leicht lösen. Die Kaliumsalzlösung erzeugt mit Silbernitrat einen gelatinösen, gelblichen, sehr unbeständigen Niederschlag, mit Bleiacetat eine weisse, mit Kupferacetat eine hellgrüne Fällung. Die Säure $C_7H_8O_3$ ist nach Ansicht des Verfassers mit der 1868 von Wislicenus und Stadnicki bei der trockenen Destillation der Weinsäure aufgefundenen Pyrotritarsäure isomer, aber nicht mit dieser identisch.

Die neue Säure wurde vom Verfasser[7]) vorläufig Isopyrotritar-

1) Chem. Ztg. 1900, 1067.
2) Bull. des scienc. pharmakol. 2, 186; Apoth. Ztg. 1901, 219.
3) Bull. de la Soc. chim. de Paris (3) 23, 101; Apoth. Ztg. 1901, 219.
4) Pharm. Ztg. 1901, 1003. 5) d. Chem. Centralbl. 1901.
6) Compt. rend. 131, 586. 7) ebenda 618.

säure genannt. Die Lösungen dieser Säure in Wasser oder einem organischen Lösungsmittel werden durch Ferrisalze, vornehmlich $FeCl_3$, intensiv und beständig violett gefärbt. Diese Färbung, die in ihrem Ton an eine Kaliumpermanganatlösung erinnert, verschwindet auf Zusatz einiger Tropfen concentrirter Säure, tritt aber bei genügender Verdünnung mit Wasser wieder auf. Verdünnte Alkalien bewirken einen Farbenumschlag in Orangeroth, weiterer Zusatz ruft einen Niederschlag von $Fe(OH)_3$ hervor. Es gelang dem Verfasser, das der Farbenreaction zu Grunde liegende Ferrisalz in krystallinischem Zustande zu isoliren. Er behandelte die heiss gesättigte, wässrige Lösung der Isopyrotritarsäure mit frisch gefälltem Ferrihydroxyd, dunstete die filtrirte Lösung im Vacuum über H_2SO_4 ein und erhielt so kleine, dunkelrothe Krystalle von der Zusammensetzung $(C_7H_7O_3)_3Fe \cdot 2H_2O$. Dieses Salz ist ein sehr empfindlicher Indicator für die Acidimetrie (Farbenumschlag von Violettrosa in Gelb). Auch Salicylsäure bewirkt diesen Farbenwechsel, die freie Isopyrotritarsäure dagegen ist auf ihr Ferrisalz ohne Wirkung. Andererseits ist die Isopyrotritarsäure ein sehr empfindliches Reagens auf Ferrisalze (1:100000), vorausgesetzt, dass die Lösungen neutral sind. Das Bromadditionsproduct der Isopyrotritarsäure, und die Oxydationsproducte dieser Säure durch Kaliumpermanganat, ferner die Pyrotritarsäure, die Säuren der Furfurangruppe, ebenso die reine Brenzweinsäure und die reine Brenztraubensäure zeigen die vorher erwähnte Farbenreaction mit $FeCl_3$ nicht. Dagegen entsteht aus der Brenztraubensäure nach der Gleichung: $3C_3H_4O_3 = C_7H_8O_3 + 2CO_2 + 2H_2O$ Isopyrotritarsäure. Wird nämlich die Brenztraubensäure einige Zeit am Rückflusskühler erhitzt und darauf destillirt, bis der Retorteninhalt zu verkohlen beginnt, so zeigen die letzten Antheile des Destillats sehr deutlich die Eisenchloridreaction. Die neue Säure $C_7H_8O_3$ dürfte wegen gewisser Analogien, die sie mit der Salicylsäure besitzt, eine Dihydrooxybenzoesäure sein und vielleicht mit jener Säure identisch sein, die neuerdings, u. a. von Ferreira da Silva in verschiedenen Weinen aufgefunden und mit der Salicylsäure verwechselt wurde.

Zum Nachweis von Citronensäure neben Weinsäure eignet sich nach G. Paris [1]) am besten das Verfahren von H. Athenstädt, welches auf der Verschiedenheit in dem Verhalten von Citronen- und Weinsäure (in Lösung) zu Kalkwasser beruht. Es ist dem Verfasser gelungen, auf diese Weise das Vorhandensein von 0,007 g Weinsäure in 1,0 g Citronensäure nachzuweisen, indem er mit gesättigtem Kalkwasser arbeitete, welches unmittelbar vor dem Gebrauch filtrirt wurde, so dass die Wirkung der Kohlensäure nach Möglichkeit ausgeschlossen war. Pusch gründete ein Verfahren auf die Verschiedenheit der Farbentöne, welche man erhält, wenn man 1 g der betreffenden Säure mit 5—6 cc reiner concentrirter

1) Ztschr. f. Unters. d. Nahrungsm. usw. 1901, Nr. 4; d. Pharm. Ztg. 1901, 282.

Schwefelsäure ungefähr eine Stunde lang im Wasserbade von etwa 90° erwärmt. Citronensäure löst sich unter diesen Umständen zu einer ölgelben Flüssigkeit auf, während Weinsäure eine solche von dunkelrother Farbe liefert. Nach diesem Verfahren konnte Verfasser durch Vergleich mit der gelben Lösung, welche vollkommen reine Citronensäure giebt, noch das Vorhandensein von nur 0,2 % Weinsäure in Citronensäure nachweisen. Das Vorhandensein von nur 0,2 % Weinsäure in Citronensäure hat er auch mittelst des Verfahrens von Salzer nachweisen können, indem er die Versuche in der Kälte anstellte und dieselben bis auf 12 Stunden ausdehnte. Das Salzer'sche Verfahren beruht auf dem verschiedenen Verhalten der Säuren gegen Chromsäure. Behandelt man 5 cc einer zweiprocentigen Lösung von Citronensäure mit 1 cc zehnprocentigem Kaliumchromat und darauf mit 1 cc verdünnter Schwefelsäure (1 Th. concentrirte Schwefelsäure auf 5 Th. Wasser), so tritt keinerlei Farbenänderung weder in der Kälte noch in der Wärme ein. Behandelt man in derselben Weise aber 5 cc einer 1,5 %igen Lösung von Weinsäure, so erhält man eine hellblaue Farbe, die in der Wärme schon nach fünf Minuten, dagegen in der Kälte nach einer Stunde eintritt. Nach dem Verfahren von Mohler oder vielmehr nach dem von Denigès verbesserten Mohler'schen Verfahren, welches auf der Violettfärbung beruht, die eine schwefelsaure Lösung von Resorcin in der Wärme annimmt, wenn eine kleine Menge von Weinsäure darin enthalten ist, hat Paris eine ausgesprochene Färbung erhalten, als er nur zwei Tropfen einer 0,7 %igen Lösung von Weinsäure hinzufügte. Doch muss man sehr darauf achten, dass die Erwärmung der Mischung sich langsam, womöglich im Asbestbade, vollzieht und dass die Temperatur von 130 bis 140° nicht überschritten wird. Mit Citronen-, Aepfel-, Gerb- und Bernsteinsäure erhält man keine Reaction; mit Oxalsäure dagegen färbt sich die Flüssigkeit flaschengrün. Einigermaassen empfindlich ist auch die Reaction von Crismer, welche auf der verschiedenen Färbung beruht, welche in der Wärme eine 20 %ige Lösung von Ammoniummolybdat mit einigen Tropfen von Wasserstoffsuperoxyd (1/4 bis 1/5 %) annimmt, wenn jene Wein- oder Citronensäure enthält. Bei Citronensäure erhält man eine intensiv gelbe Farbe, bei Weinsäure eine blaue. Um das Vorhandensein nur einer Spur von Citronensäure in Wein- oder Aepfelsäure nachzuweisen, hat Verfasser die Reaction von Mann als sehr empfehlenswerth gefunden. Vermittelst der geprüften Verfahren ist es nicht nur möglich, Citronen- und Weinsäure für sich nachzuweisen, sondern man kann hauptsächlich nach den Verfahren von Denigès und Mann auch leicht Spuren von Citronensäure in Weinsäure und anderen organischen Säuren erkennen.

Asparaginsäure, welche im thierischen Organismus bisher noch nicht gefunden wurde, hat M. Henze[1]) im Drüsensecret der Meerschnecke Tritonium nodosum (Tritonshorn) festgestellt.

---

1) Ber. d. D. chem. Ges. 1901, 348.

Synthese der Sorbinsäure. Der Saft der Vogelbeeren von Sorbus aucuparia enthält ein stechend riechendes und betäubend wirkendes Oel, das Sorbinol $C_6H_8O_2$, welches durch Erhitzen mit Mineralsäuren oder durch Schmelzen mit Alkalien in die isomere, schön krystallisirende Sorbinsäure $C_6H_8O_2$ übergeht. Es ist nunmehr Doebner[1]) gelungen, dieselbe leicht synthetisch darzustellen. Erhitzt man Crotonaldehyd, Malonsäure und Pyridin 3 Stunden im Wasserbade am Rückflusskühler, so tritt die Reaction sofort unter lebhafter Entwickelung von CO_2 ein. Nach Beendigung derselben wird mit Eis gekühlt und mit Schwefelsäure übersättigt, wobei die Sorbinsäure in langen Nadeln auskrystallisirt: $C_4H_6O + CH_2(COOH)_2 = C_6H_8O_2 + CO_2 + H_2O$. Die Sorbinsäure hat die Structurformel $CH_3.CH:CH.CH:CH.COOH$, sie ist der einfachste Vertreter der Reihe einbasischer aliphatischer Säure mit zwei Doppelbindungen. Voraussichtlich lassen sich in analoger Weise die homologen Säuren dieser Reihe aus den Homologen des Crotonaldehyds gewinnen.

g. Säureamide, Amidosäuren, Aminbasen.

Molekulare Verbindungen des Acetamids. Titherley[2]) erhielt Acetamidnatriumbromid $2CH_3.CONH_2$, NaBr und Acetamidnatriumjodid $2CH_3.CONH_2$, NaJ. Beide sind gut charakterisirte, krystallinische Verbindungen analog dem Hydrochlorid $2CH_3.CONH_2$, HCl. Sie können durch directe Vereinigung der Komponenten in Gegenwart von Alkohol dargestellt werden und scheiden sich beim Abkühlen oder Concentriren in Nadeln aus, die sehr zerfliesslich sind. Molekulare Verbindungen des Acetamids mit anderen Halogenverbindungen des Kaliums und Natriums scheinen nicht zu existiren.

Unter dem Namen *Valyl* wird von den Höchster Farbwerken das *Valeriansäurediaethylamid* in den Handel gebracht, welches durch H. Kionka und A. Liebrecht[3]) als ausgezeichnetes Baldrianpräparat empfohlen wird. Dasselbe zeigt nämlich schon in verhältnissmässig kleinen Dosen alle die für den Baldrian charakteristischen Fähigkeiten. Besonders sind die therapeutisch werthvollen Nervenwirkungen höchst ausgeprägt; auch die eigenartige Beeinflussung der Psyche ist vorhanden. Das Valeriansäurediaethylamid $CH_3.CH_2.CH_2.CH_2N(C_2H_5)_2$ stellt eine eigenthümlich riechende, farblose, wasserklare Flüssigkeit dar von scharf brennendem Geschmack. Es siedet bei 210° und wird wegen des brennenden Geschmackes und des beim Verdunsten an der Luft auftretenden widerlichen Geruches in Gelatinekapseln verabreicht, die je 0,125 g des reinen Präparates neben der gleichen Menge Hammeltalg enthalten.

Glykokoll, welches bekanntlich bei zahlreichen Reactionen

1) Ber. d. D. chem. Ges. 1900, 2140. 2) Chem. Ztg. 1901, 181.
3) D. Med. Wschr. 1901, 849.

physiologisch wichtiger Substanzen als Spaltungsproduct auftritt, hat A. Jolles[1]) bezüglich seines Verhaltens gegenüber gewissen Reagenzien studiert. Es erwies sich als sehr widerstandsfähig gegen Permanganat in saurer Lösung. — Bei längerer Einwirkung von starker Kali- oder Natronlauge erfährt es nur eine sehr geringe Spaltung in Ammoniak und Essigsäure. Ein interessantes Verhalten zeigt das Glykokoll gegen Bromlauge. Es nimmt Brom auf, Stickstoff wird dabei, im Gegensatz zu Harnstoff, Ammoniak und Säureamiden nur in Spuren entwickelt. Wird das überschüssige Brom mit Salzsäure vertrieben, so wird durch Phosphorwolframsäure ein Niederschlag erzielt, der den gesammten Stickstoff enthält, während bekanntlich unverändertes Glykokoll durch Phosphorwolframsäure nicht gefällt wird. Dieses Verhalten kann benutzt werden, um Glykokoll neben Harnstoff, Ammoniak etc. nachzuweisen, da diese Körper durch Bromlauge ihren ganzen Stickstoff abgeben.

Balbiano und Trasciatti[2]) erhielten ein *neues Derivat des Glykokolls,* als sie pulverisirtes Glykoholl und Glycerin in einer geschlossenen Röhre 24—30 Stunden bei 150—170° erhitzten. Unter Elimination von Wasser und einer kleinen Menge Ammoniak entstand ein Product mit hornartigen Eigenschaften. Die Reaction, an der das Glycerin keinen Antheil nimmt, verläuft nach der Formel: $11 C_2H_5NO_2 = 9 H_2O + H_3N + C_{22}H_{34}N_{10}O_{13}$. Der neue Körper ist ein gelbliches Pulver, welches in sämmtlichen neutralen Lösungsmitteln unlöslich und geschmacklos ist, wie die hornartigen Substanzen verkohlt es, über 250° ohne zu schmelzen, und brennt unter Entwickelung eines Geruchs von gebranntem Horn. Erhitzt man die Verbindung mit Salzsäure im geschlossenen Rohre, so wird sie hydrolisirt im Sinne der Gleichung: $C_{22}H_{34}N_{10}O_{13} + 9 H_2O = 10 C_2H_5NO_2$ Glykokoll + $C_2H_4O_3$ Glykolsäure. Die neue Substanz hat eine grosse physiologische Bedeutung, da das Glykokoll, welches zwar bisher frei im Organismus noch nicht gefunden wurde, sich in reichlicher Menge bei der Hydrolyse der Hornsubstanzen bildet und obiges Product letzteren durch seine physikalischen Eigenschaften sehr nahe kommt.

Die Darstellung von Betaïn aus Melasse oder Osmosewasser geschieht nach Stanĕk[3]) durch Mischen der Melasse oder des verdickten Osmosewassers mit dem halben Gewichte Schwefelsäure und nach Aufhören der anfangs stürmischen Reaction durch zwei- bis dreistündiges Erwärmen im Luftbade auf 120 bis 130° C. Die schwarze Masse wird mit Wasser verdünnt, mit Calciumhydroxyd bis zur schwach alkalischen Reaction versetzt, getrocknet, und nach dem Pulverisiren mit 96 %igen Alkohol ausgekocht. Die filtrirte Lösung wird entweder zur Krystallisation eingedampft, oder aus ihr durch gasförmigen Chlorwasserstoff salzsaures Betaïn gefällt.

---

1) Ztschr. f. physiol. Chem. 1900, 389. 2) Ber. d. D. chem. Ges. 1900, 2323. 3) Chem. Ztg. 1901, Rep. 219.

Darstellung alkalischer, Eiweiss nicht coagulirender Silberverbindungen organischer Basen in fester Form. Zur Gewinnung dieser Silberverbindungen trägt man Silbersalze oder Silberoxyd, feinst gepulvert oder in möglichst wenig Wasser oder Alkohol gelöst, in nicht toxische, Eiweiss nicht coagulirende organische Basen mit oder ohne Lösungsmittel ein und isolirt die entstehende Verbindung dann in geeigneter Weise, z. B. durch Hinzufügen von Alkohol oder anderen Fällungsmitteln oder durch Eindunsten im Vacuum. Um beispielsweise Silberacetat-Aethylendiamin darzustellen, werden in einem Gemisch von 3,5 g Aethylendiamin und 5 cc absolutem Alkohol 4 g Silberacetat gelöst und die Lösung im Vacuum verdunstet. Es erfolgt Ausscheidung grosser farbloser Krystalle, welche man von anhaftender Mutterlauge befreit, in wenig absolutem Alkohol löst und durch Aether fällt. Die Verbindung ist in Wasser und Alkohol leicht löslich und schmilzt bei 120 bis 122° unter Schwärzung. D. R.-P. 120689, Chemische Fabrik a. Act. vorm. E. Schering [1]).

Neue Antiseptica. Antiseptische Verbindungen lassen sich herstellen durch Vereinigung von organischen Basen, die keine toxische Wirkung haben und Eiweiss nicht coaguliren, wie Aethylendiamin oder Piperazin, oder deren Carbonate mit Quecksilbersalzen, wie dem Sulfat, Cyanid, Chlorid, Citrat, Acetat, Benzoat, Salicylat, Nitrat etc. Mercurichloridäthylendiamin wird in flüssiger Form hergestellt, indem man Mercurichlorid in Wasser löst und Aethylendiamin hinzufügt. Es kann in weissen, in Wasser und Alkohol unlöslichen Nadeln erhalten werden, wenn man concentrirte Lösungen verwendet und mit Alkohol ausfällt. Quecksilbercitratäthylendiamin wird in fester Form bereitet, indem man Aethylendiamin zu einer kalten Lösung von Quecksilbercitrat in absolutem Alkohol zufügt, abkühlt, Alkohol zusetzt und auskrystallisiren lässt. Die Krystalle werden abgeschieden, mit Aether gewaschen und im Vacuum getrocknet. Wenn das Carbonat der organischen Base verwendet wird, entwickelt sich während der Reaction Kohlensäure. Engl. Pat. 5981. Chem. Fabr. a. Act. vorm. E. Schering [2]).

h. Ester höherer Fettsäuren (Fette und Wachsarten).

(Siehe auch Abschnitt VI. unter: Fette und Oele.)

Gemischte Glyceride in natürlichen Fetten: D. Holde und M. Stange [3]) haben die festen Bestandtheile des Olivenöles näher untersucht; sie erhielten diese durch starke Abkühlung der ätherischen Lösung des Oeles auf —40° bis —45° in einem Bade von Alkohol und fester Kohlensäure, das vor äusserer Erwärmung durch entsprechende schlechte Wärmeleiter (Sägespähne) geschützt war. Das durch Umkrystallisiren aus Alkohol-

1) Chem. Ztg. 1901, 471. 2) ebenda 650.
3) Ber. d. D. chem. Ges. 1901; d. Chem. Ztg. 1901.

äther gereinigte feste Glycerid stellte eine weisse, porzellanartig aussehende Masse dar, die bei der geringsten Berührung mit der Hand sofort schmolz. Es zeigte bei allen untersuchten Olivenölen einen ganz constanten Schmelzpunkt, der etwas (ca. 1°) oberhalb oder unterhalb 30° lag, je nachdem er bei der krystallisirten oder umgeschmolzenen Substanz bestimmt wurde. Die Verfasser haben nun diese festen Glyceride aus mehreren Olivenölen genauer in Bezug auf ihre Eigenschaften, d. h. Verseifungszahl, Molekulargewicht, Jodzahl, nicht flüchtige Gesammtfettsäure (Hehner'sche Zahl), Glyceringehalt, specifisches Gewicht, sowie auf das Mengenverhältniss und die Eigenschaften der in dem Glycerid enthaltenen Fettsäuren geprüft. Auf Grund der mitgetheilten Constanten stellen die Verfasser fest, dass im Olivenöl etwa 1 bis 2 % eines gemischten Glycerides von der Formel $C_3H_5(C_{17}H_{31}O_2)_2 . C_{18}H_{34}O_2$ enthalten sind. Weitere Versuche auch über andere Fette sind in Aussicht gestellt.

Zur Bestimmung der *Jodzahl von Oleum Jecoris* bemerkte K. Dieterich[1]), dass man nach der Vorschrift des Arzneibuches, wie auch bereits Grünhagen[2]) nachgewiesen hatte, zu niedrige Zahlen erhält. Man darf zur Bestimmung, wie bei den trocknenden Oelen nur 0,1—0,2 g anwenden und muss dann 18 Stunden einwirken lassen, oder bei Anwendung von 0,2—0,3 g mindestens 24 Stunden stehen lassen. Die Grenzen der Jodzahl sind nach Dieterich zu eng gezogen und bedürfen einer Erweiterung nach beiden Richtungen. Nach E. Merck[3]), welcher ähnliche Beobachtungen machte, sind die Jodzahlen des Arzneibuches zu hoch, das Maximum der Verseifungszahl mit 196 ist dagegen eine zu wenig strenge Anforderung. Wenn man die Bestimmung der Jodzahl genau nach dem Arzneibuch ausführt, so muss nach Merck ein Leberthran mit der Jodzahl 132 noch als zulässig bezeichnet werden.

Jodöl hat Lafay durch Einwirkung von Jodwasserstoffsäure auf Mohnöl gewonnen. Dasselbe enthält 40 % Jod, ist vollkommen klar und besitzt die Farbe des Mohnöls. Von dem bekannten Jodipin unterscheidet es sich sehr wesentlich in der Farbe. Das letztere wird bereitet durch Einwirkung von Chlorjod auf Sesamöl und enthält daher neben Jod auch Chlor. Lafay hat ferner ohne Zusatz fremder Stoffe ein Oel dargestellt, welches in 1 cc 0,01 g Quecksilberjodid gelöst enthält[4]).

Die physikalischen und chemischen Constanten des Ricinusöles wurden durch E. Dowzard[5]) von Neuem festgestellt und dabei Werthe gefunden, die zum Theil von den in der Litteratur verbreiteten Zahlen abweichen. Die von Dowzard gefundenen Zahlen sind folgende: Spec. Gewicht 0,960—0,967; Optische Drehung 200 mm 16° + 8° bis + 9°; Verseifungszahl 175—182; Refracto-

1) Helfenb. Annal. 1900. 2) Pharm. Ztg. 1900, 969.
3) E. Merck's Bericht über 1900. 4) Répert. de Pharm., 1901.
5) Chem. and Drugg. 1901, No. 1100.

meterzahl + 39 bis + 42; Acetylzahl, etwa 150; Löslich in Alkohol, 90 %igem: in 3—4 Vol.; Viscosität von 50 cc bei 37,7° C. (100° F.): 1,160—1,190. In Petroläther ist das Ricinusöl unlöslich.

Bei der *Destillation des Ricinusöles* geht nach Untersuchung von Thoms und Fendler[1]) zunächst ein grosser Theil des Oeles über, worauf der Retorteninhalt ganz plötzlich unter lebhafter Gasentwicklung zu einer klebrigen schwammigen Masse von kautschukähnlicher Beschaffenheit erstarrt. Die nähere Untersuchung dieser Masse hat ergeben, dass dieselbe als ein Glycerid der zweibasischen Triundecylensäure anzusehen ist. Bei längerem Erhitzen geht dieses Glycerid unter Entweichen von Wasser und Acroleïn in Triundecylensäureanhydrid über. Die Triundecylensäure konnte durch Verseifung des Anhydrids nicht rein erhalten werden. Unter den aus dem Destillationsrückstande isolirten Säuren fanden die Verff. auch ein neues Glied der Oelsäurereihe mit 16 Kohlenstoffatomen und vom Schmelzpunkte 36°.

Zur Herstellung einer gelatineartigen Seife aus Ricinusöl wird nach Stockhausen[2]) das sulfonirte Oel, statt wie beim Türkischrothöle mit höchstens 2 % Alkali, mit einer grösseren Alkalimenge versetzt, wodurch beim Erhitzen keine Zersetzung eintritt, sondern ein neues Product entsteht, welches sauer reagirt, sich klar in Wasser löst und in concentrirter Form eine feste, gelatineartige Seife darstellt, während die Türkischrothöle flüssig sind. 100 Th. Ricinusöl werden mit 30 Th. Schwefelsäure von 66° Bé. versetzt und 1 bis 2 Tage an einem kühlen Orte unter mehrmaligem Umrühren stehen gelassen. Dann werden zu 100 Th. des sulfonirten Oeles 60 Th. Natronlauge von 36 bis 37° Bé. auf einmal unter kräftigem Umrühren zugegeben, wobei die Masse unter Erhitzen klar und gelb wird. Die Mischung bleibt mehrere Tage stehen, bis das Glaubersalz völlig auskrystallisirt ist. Dann wird die Seife vom Glaubersalz getrennt und so lange gekocht, bis das Schäumen aufhört und eine Probe beim Erkalten gelatinirt.

Zur Kenntniss der Wachse; von M. Greshoff und J. Sack[3]). Das *Pisangwachs,* welches aus den Blättern einer Musa gewonnen wird, bildet weisse krystallinische Kuchen vom spec. Gew. 0,963 bis 0,970 und schmilzt bei 79—81°. Es ist in kochendem Alkokol nur wenig löslich, leicht löslich dagegen in kochendem Terpenthinöl, Amylalkohol und Schwefelkohlenstoff. Die Säurezahl ist 2—3, Verseifungszahl 109. Beim Verseifen des Wachses wurde eine Säure, die Pisangcerylsäure, von der Formel $C_{24}H_{48}O_2$ und dem Schmelzpunkte von 71° erhalten. Der ausserdem aus dem Wachse isolirte Pisangcerylalkohol schmilzt bei 78° und hat die Formel $C_{18}H_{28}O$. — Das *Gondangwachs von Ficus ceriflua* bildet

1) Archiv d. Pharm. 1901, 1. 2) Chem. Ztg. 1900, 721.
3) Rec. trav. chim. d. Pays-Bas et d. l. Belge 1901, 65; durch Chem. Ztg., Rep. 1901, 177.

aussen braune, innen gelbliche Stücke vom spec. Gew. 1,015. In den bekannten Lösungsmitteln ist dieses Wachs beim Kochen löslich, bei fortgesetztem Kochen ist es zum grössten Theile auch in Alkohol löslich, aus dem es sich beim Erkalten wieder abscheidet. Aus dem mit kochendem Alkohol gereinigten, bei 61° schmelzenden Wachs konnten die Ficocerylsäure $C_{13}H_{26}O_2$, welche bei 57° schmilzt, und der Ficocerylalkohol $C_{17}H_{28}O$, dessen Schmelzpunkt bei 198° liegt, isolirt werden. Nach seinen Eigenschaften bildet das Gondangwachs den Uebergang von Wachs zum Kautschuk. Bei der trockenen Destillation des Wachses wurde eine wässerige, aus Essigsäure und Propionsäure bestehende Fraction und eine ölige Flüssigkeit erhalten. Letztere enthält einen bei 220° siedenden, farblosen Kohlenwasserstoff $C_{14}H_{28}$, der fluorescirt und nach Petroleum und Terpentinöl riecht. Ausserdem enthält die Flüssigkeit zwei krystallinische Körper, eine bei 55° schmelzende Säure von der Formel $C_{12}H_{14}O_2$ und einen Alkohol $C_{24}H_{38}O$, vom Schmelzpunkt 51°. — Das *Pisangwachs* lieferte bei der trockenen Destillation einen bei 280° siedenden Kohlenwasserstoff $C_{16}H_{34}$ und eine Säure von der Formel $C_{27}H_{54}O_2$, welche sich von der Cerotinsäure durch ihren niedrigen Schmelzpunkt von 58° unterscheidet. Bei der trockenen Destillation des Bienenwachses erhielten die Verff. einen bei 240 bis 250° übergehenden Kohlenwasserstoff $C_{15}H_{30}$, welcher mit einem aus dem Petroleum isolirten Körper identisch ist, ferner einen festen Körper, welcher bei 63° schmilzt, und dem vielleicht die Formel $C_7H_{14}O_2$ zukommt, endlich einen bei 56° schmelzenden Körper, der sicher der Olefinreihe angehört.

Für die *Darstellung von reinem Lecithin* aus Eigelb bringt P. Bergell[1]) das folgende Verfahren in Vorschlag. Man extrahirt 150 vom Eiweiss sorgfältig getrennte Eidotter mit 10 Liter 96 %igem Alkohol 6 Stunden lang auf dem Wasserbade am Rückflusskühler, lässt sodann langsam erkalten, kühlt auf 0° ab, filtrirt und fällt das Filtrat mit 40 g Cadmiumchlorid in alkoholischer Lösung. Nach mehrstündigem Stehen wird die Flüssigkeit abgegossen, der weisse Niederschlag abgesaugt und mit 96 %igem Alkohol gewaschen. Die lufttrockene Substanz erschöpft man sodann mit Aether, kocht hierauf mit der achtfachen Menge 80 %igen Alkohols am Rückflusskühler und trägt allmählich Ammoniumnitrat (ca. 25 %) in concentrirter Lösung ein, bis die Reaction deutlich alkalisch ist und eine Probe des Filtrates sich frei von Cadmium erweist. Sodann wird heiss filtrirt, langsam auf — 10° abgekühlt, nach mehrstündigem Stehen die Flüssigkeit abgegossen und der Niederschlag mit kaltem Alkohol decantirt. Den Niederschlag löst man in wenig Chloroform, fällt mit Aceton, saugt sofort ab und trocknet im Vacuum über Schwefelsäure. Man erhält so 60—70 g reines Lecithin. Den von dem durch Kälte ausgeschiedenen Lecithin abgegossenen Alkohol destillirt

1) Ber. d. D. chem. Ges. 1900, 2584; d. Pharm. Ztg. 1901, 70.

man ab, schüttelt die wässrige Emulsion mit Chloroform aus, trennt auf der Centrifuge, wäscht die Chloroformschicht nochmals mit Wasser, fällt mit Aceton, filtrirt und trocknet; man erhält so nochmals 20—30 g Lecithin.

Herstellung eines Lanolin-Ersatzmittels. Durch kurzdauerndes Erhitzen auf 300° dickflüssig gewordenes, chinesisches Holzöl (Elaeococcaöl) wird mit unerhitztem, also flüssigem Holzöle vermischt und der Mischung etwas Wachs zugesetzt. D. R.-P. 124874. Dr. Zühl & Eisemann, Berlin.

Lanoform. Werden Oele oder Fette mit Formaldehyd behandelt, so entstehen Condensationsproducte. Die Verbindung aus Wollfett und Formaldehyd z. B. besitzt einen höheren Schmelzpunkt als Wollfett und riecht im heissem Zustande nach Formaldehyd. Diese Lanoform genannte Substanz, als Salbe oder in Seifen angewandt, üben einen wohlthätigen Einfluss auf die Haut aus. D. R.-P. 116310. Th. G. F. Hesketh, Eastern Neston [1]).

Ueber thierische und pflanzliche Cholesterine; von M. Greshoff [2]).

i. Cyanverbindungen.

Zur Darstellung von Cyanwasserstoffsäure bedient man sich bekanntlich in der Regel des Ferrocyankaliums, welches mit verdünnter Schwefelsäure zersetzt wird. Unter gewissen Vorsichtsmaassregeln lässt sich nach Angaben von Prunier aber auch aus Cyankalium und Weinsäure reines Cyanwasserstoffgas entwickeln, eine Methode, die zwar bekannt ist, bisher aber wegen der Unreinheit des dabei gewonnenen Productes wenig angewendet wurde. In einer 500 cc fassenden Weithalsflasche löst man 30 g Weinsäure in 100 cc Wasser und setzt einen doppelt durchbohrten Kautschukstopfen auf, dessen eine Durchbohrung ein in die Flüssigkeit eintauchendes Trichterrohr trägt, während durch die andere das Ende eines etwa 1 m langen Entwicklungsrohrs gesteckt ist, welches durch einen Rückflusskühler führt. Das Entwicklungsgefäss lässt man durch kaltes Wasser umspülen und trägt nach und nach eine Lösung von 10 g Cyankalium in 100 g Wasser ein. Dabei bewegt man das Gefäss immer im kalten Wasser, um jede Erhitzung zu vermeiden. Ist die Temperatur sehr niedrig, so entweicht hierbei nur wenig Kohlensäure und Cyanwasserstoffsäure. Ist alles Cyankalium eingetragen, so verschliesst man das Gefäss fest, lässt den gebildeten Weinstein absetzen und hat in der überstehenden Flüssigkeit eine mit Weinsäure, Cyansäure und aus dem Kaliumcyanid etwa entstandener Ameisensäure und Kieselsäure schwach verunreinigte, etwa zweiprocentige Blausäure. Durch vorsichtige Destillation derselben und Auffangen der übergehenden Dämpfe in sehr gut gekühltem

1) Chem. Ztg. 1901, S. 91.
2) Pharm. Weekbl. 1900, 19; Pharm. Centralh. 1901, 687.

Wasser erhält man dann eine Lösung von reinem Cyanwasserstoffgas [1]).

Zur Bestimmung von Cyaniden neben Cyanaten gab J. W. Meller [2]) folgende Methode an: 20 g käufliches Cyankalium löst man in etwa 100 cc Wasser, fällt dann mit chloridfreiem Calciumnitrat etwa vorhandene Carbonate aus, filtrirt, wäscht den Niederschlag mit Wasser aus und bringt das Filtrat auf 200 cc. 10 cc dieser Lösung titrirt man nach Zusatz von Ammoniak und 10 Tropfen einer 20 %igen Jodkaliumlösung mit $^1/_{10}$-Normalsilberlösung. Die geringe Löslichkeit des Jodsilbers in Ammoniak macht die Endreaction sehr scharf. Sind z. B. m cc Silberlösung erforderlich, so enthält das Cyankalium $m \times 1{,}3$ % KCN, bezw. $m \times 0{,}52$ % Gesammtcyan. In 10 cc der obigen Cyankaliumlösung fällt man nun alles Cyanid und Cyanat mit starker Silberlösung aus, filtrirt den Niederschlag ab, wäscht ihn mit eiskaltem Wasser aus und digerirt ihn bei 50° C. mit 5 cc Normalsalpetersäure, bis alles Cyanat zersetzt ist. Nun filtrirt man wieder, wäscht aus und bestimmt im Filtrate mit Normallauge den Ueberschuss an Salpetersäure. Wenn z. B. n cc Normallauge verbraucht worden sind, so enthält das Cyankalium $(5 - n) \times 4{,}05$ % Kaliumcyanat, KOCN. Etwa vorhandene Chloride bestimmt man, indem man das Cyankalium mit einem Gemenge von Kaliumnitrat mit Natriumcarbonat vorsichtig schmilzt und in der Schmelze das Chlor nach dem Ansäuern mit Salpetersäure wie üblich bestimmt.

Rothgefärbte Quecksilbercyanidlösungen. Manseau [3]) berichtete über einen Fall einer Vergiftung durch eine Quecksilbercyanidlösung, welche roth gefärbt war und dadurch zu einer Verwechselung mit Rothwein Veranlassung gegeben hatte. Er weist bei dieser Gelegenheit darauf hin, welche Gefahren durch das Rothfärben gewisser antiseptischer Lösungen (Sublimatlösungen etc.) in Krankenhäusern, Lazaretten u. s. w. hervorgerufen werden können, und empfiehlt daher, um solchen Verwechselungen vorzubeugen, derartige giftige Lösungen nicht roth, sondern blau zu färben. Eine blaue Farbe besitzt im Allgemeinen keine Flüssigkeit, die als Getränk bezw. zum Genusse dient.

Haltbare Quecksilbercyanidlösungen zu Desinfectionszwecken stellt man nach Meillère [4]) nach folgender Vorschrift dar: Hydrargyr. cyanat. 50,0, Boracis 10,0, Aqu. dest. 600,0. Diese concentrirte Lösung ist vor dem Gebrauch entsprechend zu verdünnen und soll Metallinstrumente in keiner Weise angreifen [4]).

Pastilli Hydrargyri oxycyanati facile solubiles; von v. Pieverling [5]). Verf. berichtete über ein neues Verfahren, nach welchem in kürzester Frist haltbare Lösungen der Quecksilberoxycyanide

---

1) Rép. de Pharm. 1901, No. 1.; d. Pharm. Ztg. 1901, 98.
2) Ztschr. f. anal. Chem. 1901, 17; d. Pharm. Ztg. 1901, 934.
3) Bull. Soc. de Pharm. de Bordeaux.
4) Journ. de Pharm. et Chim. 1901, XIV, No. 8.
5) Pharm. Centralh. 1901, No. 30.

hergestellt werden können, in welchen alle Vorzüge und Reactionen dieser Verbindungen in idealer Weise wiederkehren bezw. erhalten sind. Das Verfahren beruht auf der Indifferenz der neutralen Alkalitartrate zu den Quecksilberoxycyaniden einer- und zu den meisten Metallen andererseits. Aus diesem Verhalten ergeben sich alle indicirten Vorzüge, wenn man die Quecksilberoxycyanide statt mit Natriumchlorid mit neutralen weinsauren Salzen oder Doppelsalzen, oder mit Mischungen dieser unter sich, welche zu gewissen Zwecken zum Theil von Krystallwasser befreit werden können, einfach mischt, am geeignetsten im Verhältniss von 4 Theilen Quecksilbersalz und 5 Theilen neutralem Tartrat. Die Verarbeitung dieser Salzmasse zu gepressten Pastillen und anderen Dispensationsformen unterliegt, wenn dieselbe entsprechend vorbereitet bezw. gekörnt ist, keiner Schwierigkeit. Als Vortheile des neuen Verfahrens werden erreicht: Eine eminente Löslichkeit der Quecksilberoxycyanide in Wasser, welche gestattet in kürzester Frist die concentrirtesten Lösungen — bis zu 15 % Gehalt — herzustellen; 2. die Lösungen erfordern nicht destillirtes oder abgekochtes Wasser, vielmehr ist reines Brunnen- und Leitungswasser mit demselben Erfolg anwendbar; 3. die Lösungen sind klar und derart unverändert haltbar, dass nach wochenlanger Aufbewahrung derselben der Indentitätsnachweis des Quecksilberoxycyanids in allen charakteristischen Reactionen geführt werden kann; 4. selbst stark concentrirte, für Sterilisationszwecke nicht in Betracht kommende Lösungen dieser Zusammensetzung (5 bis 10 % Gehalt) zeigen nicht die geringste Neigung auf Metalle — Eisen, Nickel, Silber — einzuwirken, chirurgische Instrumente und Geräthe behalten Politur und Glanz auch bei monatelanger Zeitdauer der Einwirkung und bewirken in der glanzhell bleibenden Lösung weder Ausscheidung noch Trübung.

Die Prüfung von Kalium bromatum auf Rhodansalze geschieht nach der Pharm. Brit. durch Eisenchlorid, welches die wässrige Bromkaliumlösung nicht roth färben soll. Nach Untersuchungen von Upsher Smith ist hierbei zu beachten, dass das Bromkalium die Rhodanreaction innerhalb gewisser Grenzen maskirt. Es werden durch 2 Tropfen 5 %ig. Eisenchloridlösung in 10 cc einer 5 %igen Bromkaliumlösung 0,05 % Rhodankalium noch deutlich, 0,02 % nur undeutlich erkannt, während bei Abwesenheit von Kaliumbromid die Reaction doppelt so scharf erscheint. Um eine durch Rhodansalze verursachte Reaction von einer solchen zu unterscheiden, welche infolge zu reichlicher Zugabe von Fe_2Cl_6 auf der Ausscheidung von Brom beruht, braucht man die rothbraun gefärbte Flüssigkeit nur mit Quecksilberchlorid zu versetzen. Die durch Rhodansalze bedingte Färbung wird hierdurch sofort gebleicht, die durch Brom hervorgerufene dagegen nicht. Um die Abwesenheit von mehr als 0,01 % Rhodanat zu gewährleisten, würde sich nach dem Verf. also folgende Prüfungsvorschrift zur Aufnahme in das Arzneibuch empfehlen: „Eine Lösung von 0,5 g Kaliumbromid in 10 cc Wasser soll sich nach

Zusatz von 2 Tropfen Eisenchloridlösung (5 % wasserfreies Fe_2Cl_6) höchstens gelb, nicht roth oder rothbraun färben"[1]).

Nach eingehenden Versuchen von G. van Name[2]) ist die *Bestimmung von Sulfocyaniden* (Rhodaniden) durch Fällung mit Silbernitrat und die directe Wägung des Silbersulfocyanids durchaus anwendbar. AgSCN wird bei 115° getrocknet; die Methode ist einfach und liefert genaue Resultate.

Rhodankalium als Indicator bei der Reduction von Eisenoxyd zu Eisenoxydulverbindungen; von A. Ebeling[3]). In allen Anleitungen zur Maassanalyse findet sich bei der titrimetrischen Bestimmung des Eisens in Eisenoxydsalzen die Angabe, dass man nach Zusatz von Zink und Schwefelsäure und Erhitzen im Ventilkölbchen nach Aufhören der Wasserstoffentwickelung einen Tropfen der Lösung mit Rhodankalium auf etwa noch nicht reducirte Oxydsalze prüft. Die Prüfungsmethode ist nicht angenehm; auch wird die Reduction durch das ev. mehrmalige Oeffnen des Kolbens und Eindringen von Luftsauerstoff erschwert. Verf. empfiehlt daher, der Eisenlösung von Anfang an 1 oder 2 Tropfen Rhodankaliumlösung (1 : 10) hinzuzusetzen, wodurch sich dieselbe schon tiefroth färbt, worauf man mit Zink und Schwefelsäure reducirt, bis die Flüssigkeit farblos geworden ist. Man kann dann nach Abkühlung der Flüssigkeit mit voller Sicherheit mit Kaliumpermanganatlösung titriren. Die Resultate stimmen vorzüglich überein.

Zur Kenntniss der *Ferrocyanwasserstoffsäure* $H_4Fe(CN)_6$ berichtete C. Browning[4]), dass dieselbe bei 120° beginnt Cyanwasserstoffsäure zu entwickeln. Bei 300° ist die Zersetzung vollständig, wobei Ferrocyanid $Fe(CN)_2$ als blassgelbes Pulver zurückbleibt. Dieses zersetzt sich oberhalb 430° in Eisen, Kohlenstoff und Eisenkarbid.

W. Manchot und J. Herzog[5]) berichteten über das *Verhalten des Kobaltocyankaliums gegen Sauerstoff.* Bekanntlich nimmt Kobaltocyankalium an der Luft rasch Sauerstoff auf und geht in Kobalticyankalium über. Nach den Lehrbüchern soll die Reaction erfolgen im Sinne der Gleichung:

$$8KCN + 2Co(CN)_2 + H_2O + O = 2K_3Co(CN)_6 + 2KOH.$$

Die Verfasser haben nun den hierbei aufgenommenen Sauerstoff gemessen und gefunden, dass seine Menge doppelt so gross ist, als zum Uebergang der Kobaltoverbindung in die Kobaltiform erforderlich wäre. Es muss demnach bei dem Oxydationsprocess ein Superoxyd entstanden sein. Die qualitative Probe zeigte auch Wasserstoffsuperoxyd an. Die Messung des bei der Oxydation entwickelten Wasserstoffs ergab, dass die Volumina des letzteren und des absorbirten Sauerstoffs gleich gross gefunden wurden.

---

1) Pharm. Journ. 1901, No. 1607; d. Pharm. Ztg. 1901, 362.
2) Zeitschr. anorg. Chem. 1901, 26, 230.
3) Zeitschr. f. öff. Chem. 1901, S. 144.
4) Chem. Ztg. 1900, 1021.
5) Ber. d. D. chem. Ges. 1900, 1742.

k. Harnsäure und Derivate derselben.

Den physikalisch-chemischen Untersuchungen von W. His jun. und Th. Paul[1]) über die *Harnsäure* seien folgende, allgemeiner interessirende Feststellungen entnommen. Harnsäure löst sich in reinem Wasser bei 18° im Verhältniss von 1 : 39480. In 1 Liter der gesättigten Lösung sind 0,0253 g Harnsäure enthalten, oder in 6640 Liter der gesättigten Lösung ist ein Mol. in Grammen = 168,2 Harnsäure gelöst. Die Löslichkeitsgrenze wird schon nach 1 Stunde erreicht, wenn die fein vertheilte Harnsäure mit Wasser geschüttelt wird. Durch Abkühlen der heiss gesättigten Lösung lässt sich wegen der leichten Zersetzung der Harnsäure deren Löslichkeitsgrenze nicht bestimmen. In einer gesättigten wässerigen Lösung sind 11,6 % der gelösten Harnsäure in Wasserstoff-Ionen (H-Ionen) und primäre Harnsäure-Ionen ($C_5H_3N_4O_3$-Ionen) dissociirt. In einer zweiten Arbeit über die Harnsäure zeigen die Verfasser, dass die in der Litteratur vielfach verbreitete Ansicht, die Harnsäure sei in wässerigen Lösungen starker Säuren erheblich leichter löslich als in Wasser, auf einem Irrthum beruht. Die Löslichkeit der Harnsäure in normaler Salzsäure und Schwefelsäure erwies sich im Gegentheil geringer wie in reinem Wasser. Auch in 6fach normaler Salzsäure und Schwefelsäure findet keine Löslichkeitszunahme der Harnsäure gegenüber der in reinem Wasser statt; bei der Schwefelsäure geht die Löslichkeit sogar auf 1 : 54890 zurück. Die Bestimmung der Harnsäure in ihren Salzen durch Abscheidung mittelst überschüssiger Salzsäure, oder besser Schwefelsäure, führt zu genauen Resultaten, wenn die Uebersättigungserscheinungen durch anhaftendes Schütteln vermieden werden; für den in Lösung zurückbleibenden Theil ist eine Correction von 2 mg für 100 cc Flüssigkeit (bei 18°) anzubringen.

Ueber die harnsauren Ablagerungen des Körpers und die Mittel zu ihrer Lösung berichtete ebenfalls His jun.[2]), welcher in Gemeinschaft mit Paul die Lösungs- und Ausfallsbedingungen des Harnsäure-Ions $C_5H_3N_4O_3$ ermittelte (siehe oben). Die Existenz der früher angenommenen Verbindungen der Harnsäure mit Harnstoff und Glykokoll konnte nicht bewiesen werden, wohl aber diejenige von Verbindungen mit Nucleïnsäuren bezw. Thymussäure und mit Formaldehyd. Die Löslichkeit der Diformaldehydharnsäure ist sehr viel grösser als die der reinen Säure. Bei der Bestimmung nach Salkowski-Ludwig bildet die Diformaldehydharnsäure eine Doppelverbindung mit Silbermagnesium, deren Spaltung wieder die gepaarte Säure ergiebt. Beim Eindampfen mit Säuren entsteht reine Harnsäure. Im thierischen Organismus wird die Diformaldehydharnsäure nicht völlig zersetzt. Da nun im Blute von Arthritikern, Nephritikern und Leukämikern Harnsäure nach-

1) Ztschr. f. physiol. Chem. 1900, 1. u. 64.
2) Chem. Ztg. 1901, 925.

weisbar ist, reine Harnsäure aber sehr leicht zersetzlich ist, so wird angenommen, dass auch hier die Harnsäure als Paarling vorhanden ist. Um Formaldehydharnsäure neben reiner Harnsäure nachzuweisen, kann man die Lösung beider Säuren in conc. Schwefelsäure mit Wasser verdünnen: Harnsäure wird gefällt, Diformaldehydharnsäure bleibt in Lösung. Man muss also als Medicamente Stoffe aufsuchen, die mit der Harnsäure leicht lösliche Verbindungen bilden. Bisher sind nur wenige bekannt, wie Nucleïnsäure und Formalin. Die zweite Forderung ist die, dass sie unzersetzt an den Gichtherd gebracht werden können, was sehr zweifelhaft ist. Bekannt ist es nur beim Urotropin, nach dessen Gebrauch von His unzweifelhaft Formaldehydharnsäure nachgewiesen worden ist, indem die vorhandene Harnsäure, die im angesäuerten Harne in übersättigter Lösung vorhanden ist, durch Schütteln mit einer geringen Menge fein vertheilter krystallisirter Säure, quantitativ zur Ausscheidung gebracht, und ausserdem die Gesammtharnsäure, einschliesslich der gepaarten, nach Salkowski-Ludwig bestimmt wurde. Ein Fünftel der vorhandenen Säure war nach Gebrauch von 6 g Urotropin als nicht fällbare Formaldehydverbindung vorhanden.

Ueber die Umwandlung der Harnsäure in Harnstoff veröffentlichte Torquato Gigli [1]) einige interessante Ergebnisse. Verfasser fand, dass in einigen älteren aus den Jahren 1898 und 1899 stammenden Lösungen von Harnsäure in Form von harnsaurem Kali die Harnsäure durch keine Reaction nachweisbar war. Die Vermuthung, dass die Harnsäure sich in Harnstoff umgewandelt habe, bestätigte sich vollkommen. Wird eine solche veränderte Lösung auf dem Wasserbade verdampft, der Rückstand mit starkem Alkohol behandelt, der Alkohol abfiltrirt und gleichfalls verdampft, so erhält man Krystalle, welche auf Grund ihrer Form, ihrer Löslichkeit in Wasser und des Verhaltens der wässrigen Lösung gegen Hypobromit oder salpetrige Säure, wie auch gegen Salpeter- und Oxalsäure, ferner auf Grund ihres Verhaltens beim Erwärmen (Ammoniakentwicklung und Biuretreaction des Rückstandes) sich als Harnstoff erweisen. Der nach der Behandlung mit Alkohol verbleibende Rückstand besteht aber aus Kaliumcarbonat. Verfasser vermuthet daher, dass die Umwandlung sich nach folgender Gleichung vollzieht:

$$C_5H_2K_2N_4O_3 + 3H_2O + O_3 = 2CO(NH_2)_2 + K_2CO_3 + 2CO_2,$$

oder, wenn man die Harnsäure als freie Säure betrachtet, nach der Gleichung:

$$C_5H_4N_4O_3 + 2H_2O + O_3 = 2CO(NH_2)_2 + 3CO_2,$$

woraus sich ergiebt, dass aus je 1 Mol. Harnsäure 2 Mol. Harnstoff entstehen. Demnach scheint es, dass auch der Harnstoff im Organismus aus der Harnsäure hervorgeht, also das secundäre Product darstellt.

---

1) Chem.-Ztg. 1901, No. 71; d. Pharm. Ztg. 1901, 714.

W. Trembe berichtete auf der vorjährigen Naturforscherversammlung über den von ihm bewerkstelligten *Aufbau von Xanthinbasen und Harnsäure* aus der Cyanessigsäure $CN.CH_2.COOH$. Durch Einwirkung von Guanidin $C(NH)(NH_2)_2$ auf Cyanessigester entsteht unter Austritt von Alkohol des Cyanacetylguanidin

$$NH : C<\genfrac{}{}{0pt}{}{NH.CO.CH_2.CN}{NH_2},$$

welches spontan unter Ringschliessung in das isomere Pyrimidinderivat

$$NH : C<\genfrac{}{}{0pt}{}{NH.CO.CH_2.CNH}{NH\text{———————}}$$

übergeht. In letzterem werden bei Einwirkung von salpetriger Säure die beiden Wasserstoffatome der CH_2-Gruppe durch die NOH-Gruppe ersetzt und die so erhaltene Isonitrosoverbindung liefert bei der Reduction die Verbindung:

$$NH : C<\genfrac{}{}{0pt}{}{NH.CO.C(NH_2) = C.NH_2}{NH\text{——————————}},$$

welche ihrerseits beim Behandeln mit Ameisensäure unter Austreten von 2 Mol. Wasser glatt das Guanin giebt. Durch eine ganz entsprechende Reactionsfolge gelangt man, von Harnstoff und Cyanessigsäure ausgehend, auch zum Xanthin. Diese beiden Componenten treten aber bei gewöhnlicher Temperatur nicht in Reaction, vielmehr muss man, um eine Einwirkung zu erzielen, denselben Phosphoroxychlorid zusetzen [1]).

Eine sehr empfindliche Reaction auf Harnsäure und Coffeïn ist nach Archetti [2]) folgende: Eine Lösung von Ferricyankalium ($K_6F_2(CN)_{12}$) in Salpetersäure wird mit der der zu untersuchenden Flüssigkeit zum Sieden erhitzt und mit wenig Wasser verdünnt. Bei Anwesenheit von Coffeïn oder Harnsäure scheidet sich Berlinerblau ab.

Theobrominum Natrio-salicylicum. Das Arzneibuch giebt bei der quantitativen Bestimmung des Theobromins in Theobrominnatriumsalicylat an, dass 2 g des Präparates mindestens 0,8 g Theobromin ergeben müssen. Dieses Verhältniss von angewendetem Theobrominnatriumsalicylat und gefundenem Theobromin hat scheinbar zu der irrthümlichen Ansicht geführt, dass das Arzneibuch bei diesem Präparat einen Minimalgehalt von 40 % Theobromin vorschreibe. Dieser Irrthum hat sich sowohl in die Litteratur als in die Praxis eingeschlichen, denn thatsächlich ist 40 %iges Theobrominnatriumsalicylat im Handel zu finden. Ein solches Präparat giebt nach der Prüfung des Arzneibuches aber weniger als 0,8 g Theobromin, da ein nicht unbeträchtlicher Theil desselben bei dem angewendeten Verfahren des Arzneibuchs in Lösung bleibt. Ein Präparat, das nach Vorschrift des Arznei-

1) Zeitschr. f. angew. Chemie 1900, 1007; d. Pharm. Ztg. 1901, 69.
2) Zeitschr. f. analyt. Chem. 1901, 415.

buches geprüft mindestens 0,8 g Theobromin giebt, muss nahezu 50 % davon enthalten: nach Vulpius mindestens 46,5 %[1]).

Diuretin und Agurin; von D'Estrée[2]). Das Theobromin wurde durch die Verbindung mit Natrium salicylicum = Diuretin ersetzt, weil es, sonst vorzüglich als diuretisches Mittel wirkend, schwer resorbirbar ist. Das Diuretin hat aber den Fehler, die Verdauungswege zu reizen. Letzteres ist nicht der Fall bei Anwendung der doppeltessigsauren Natriumverbindung des Theobromins, dem Agurin. Dasselbe ist sehr leicht löslich, viermal weniger kaustisch als das Diuretin. Es bildet eine krystallinische, hygroskopische Substanz, enthält mehr Theobromin als das Diuretin und zersetzt sich leicht im Organismus. In Mengen von 0,25 bis 1 g täglich verabreicht, hat es, ohne den Magendarmkanal zu reizen, eine sehr ausgesprochene diuretische Wirkung, die mehrere Tage anhält und sich nicht nur durch Vermehrung des Urins, sondern auch des Harnstoffs und der Harnsalze documentirt. Bei Nephritis ist es ohne Einfluss, vermehrt aber nicht Albuminurie, wird also auch von der kranken Niere gut vertragen.

l. Kohlehydrate.

Ueber das Verhalten der Kohlehydrate gegen Hypochlorite veröffentlichte W. Braeutigam[3]) eine längere Untersuchung. Das Ergebniss der Experimente, die Verfasser speciell mit Chlorkalk anstellte, ist kurz zusammengefasst folgendes: Die Körper der Trauben- und Rohrzuckergruppe zerfallen bei Einwirkung von Hypochloriten in concentrirter Form ohne Erhitzen in Oxalsäure, Kohlensäure und Wasser, in verdünnten Lösungen dieser Salze jedoch nur in Kohlensäure und Wasser. Dagegen werden die Körper der Cellulose und Melitosegruppe erst beim Erwärmen auf 60 bis 70° mit Hypochloriten zunächst in Glycose übergeführt und dann bei Gegenwart genügender Mengen dieser Salze je nach ihrer Concentration in Oxalsäure, Kohlensäure und Wasser oder auch nur in Kohlensäure und Wasser zerlegt.

Darstellung von Glucose mittelst Mucedineen oder Schimmelpilze. D. R.-P. No. 120835 von Albert Calmette in Lille, Frankreich. Nachdem in bekannter Weise durch Kochen von stärkehaltigen Rohstoffen wie Mais oder Reis mit Wasser unter Zusatz von sehr wenig Salzsäure auf 100 bis schliesslich 120° und Neutralisiren mit Soda eine Lösung von Dextrose, Dextrin und Maltose hergestellt ist, wird diese Lösung zur Umwandlung des Dextrins und der Maltose in Dextrose sterilisirt, unter Durchlüftung auf 35 bis 38° abgekühlt und nach Zusatz einer Reincultur von Mucedineen, besonders Aspergillusarten, etwa 24 Stunden auf dieser Temperatur erhalten und dann möglichst schnell auf

1) E. Merck's Ber. über 1900.
2) Soc. de Thér.; durch Münch. med. Wchschr. 1901, S. 1231.
3) Pharm. Ztg. 1901, 636.

10 bis 15° abgekühlt. Hierdurch wird die Entwicklung der Mucedineen gehemmt, und sie lassen dann aus ihren Zellen eine grosse Menge von Dextrinase und Maltase austreten, welche die vollständige Umwandlung des Dextrins und der Maltose in Dextrose oder Glucose bewirken. Weniger vortheilhaft kann man die Weiterentwicklung der Mucedineen noch durch Erhitzen auf 55° hemmen. Bei diesem Verfahren wird die sonst durch die Mucedineen eintretende Verbrennung von Zucker an der Oberfläche der Lösung und die Zersetzung in Kohlensäure und Alkohol vermieden.

R. Smith und B. Tollens[1]) berichteten über *Verbindungen der Fructose mit den Haloïdsalzen der Erdalkalimetalle.* Verbindungen der d-Fructose (Lävulose) mit Chlorblei, Bleinitrat und Wismuthnitrat waren bereits bekannt. Den Verff. ist es nunmehr gelungen krystallinische Verbindungen mit Chlor-, Brom- und Jodcalcium, Chlor-, Brom- und Jodstrontium, sowie mit Jodbaryum zu erhalten. Sie wurden dargestellt durch directes Zusammenbringen der Bestandtheile, Lösen in wenig Wasser und Eindunsten zum Syrup. Sie krystallisiren dann aus, werden ev. umkrystallisirt, auf Thon getrocknet. Fructose-Bromcalcium, $C_6H_{12}O_6 2CaBr_2 + 4H_2O$, eine weisse, krystallinische Masse, leicht löslich in Wasser; auch in Alkohol löslich, aber nicht in Aether. — $(C_6H_{12}O_6)_2CaCl_2 + 2H_2O$ Fructose-Chlorcalcium; das Fructose-Jodcalcium ist analog zusammengesetzt. — Fructose-Bromstrontium $(C_6H_{12}O_6)_2SrBr_2 + 3H_2O$ bildet durchsichtige, tafelförmige Krystalle. Das Fructose-Chlorstrontium ist analog zusammengesetzt; während die Jodstrontium-Verbindung 4 Mol. Krystallwasser enthält. — Fructose-Jodbaryum $(C_6H_{12}O_6)_2BaJ_2 + 2H_2O$ bildet gleich dem Fructose-Jodcalcium an der Luft zerfliessliche Krystalle, während die anderen Verbindungen an der Luft beständig sind.

Verbreitung des Rohrzuckers in den Pflanzen. In den Blüthenpflanzen scheint Rohrzucker nicht viel weniger verbreitet zu sein als das Stärkemehl. J. Andersen[2]) vermochte nun auch den Nachweis von Rohrzucker in folgenden Farnen zu führen: Aspidium Filix mas, Asp. spinulosum, Asp. angulare, Asplenium Filix femina, Struthiopteris germanica, Pteris aquilina und in Polypodium vulgare, wie Flückiger bereits gefunden hatte.

Neue Untersuchungen über die Löslichkeit des Kalks in den Zuckerlösungen; von J. Weisberg[3]) Zur Vervollständigung seiner früheren Arbeit hat Verfasser jetzt ausser der Löslichkeit des trockenen Calciumoxyds auch diejenige des Calciumhydrats $Ca(OH)_2$ und der Kalkmilch untersucht. Die in einer Tabelle zusammengestellten Resultate gestatten folgende, allgemeine Sätze aufzu stellen. Die Löslichkeit des Kalks in diesen 3 Formen in Zuckerlösungen ist unter den vom Verfasser gewählten Versuchsbedingungen bei 15 bis 16° eine weitaus grössere, als bisher angenommen wurde. Unter den gleichen Versuchsbedingungen

1) Ber. d. D. chem. Ges. 1900, 1277. 2) Ztsch. f. physiol. Chemie 1901, 423. 3) Bull. de la Soc. chim. de Paris (3) 23, 740.

ist das Calciumoxyd am leichtesten löslich, auf dieses folgt das Calciumhydrat, während die Kalkmilch am wenigsten löslich ist. Was das Calciumoxyd anbetrifft, so beträgt seine Löslichkeit in den Zuckerlösungen mittlerer Concentration etwa 28 Theile CaO auf 100 Theile gelösten Zuckers. Dieses Löslichkeitsverhältniss stellt indessen nicht die äusserste Grenze der Löslichkeit vor, denn es wurden Zuckerkalklösungen dargestellt, die bis 30,5 Theile CaO auf 100 Theile Zucker (Concentration der Zuckerlösung zwischen 8 und 17%) enthielten. Die Zuckerkalklösungen jedoch, welche 28,5 bis 30,5 Theile CaO auf 100 Theile Zucker (Concentration der Zuckerlösung 10 bis 16%) enthielten, blieben beim Abkühlen unter 15° nicht immer klar. Alle Zuckerkalklösungen trüben sich beim Erhitzen auf dem Wasserbade, scheiden einen Niederschlag ab und werden je nach der Concentration mehr oder weniger gelatinös. Der während des Erhitzens gebildete Niederschlag löst sich jedoch beim Abkühlen der Flüssigkeit wieder auf. Je mehr Kalk in der Flüssigkeit gelöst ist, um so später beginnt beim Erhitzen die Bildung des gelatinösen Niederschlages. Von zwei gesättigten Zuckerkalklösungen, die gleichzeitig auf dem Wasserbade erwärmt werden, trübt sich diejenige zuerst, welche unter Verwendung von Calciumoxyd hergestellt war. Die Zuckerkalklösungen von mittlerer Concentration (10 bis 16% Zucker und 27 bis 28 Theile CaO auf 100 Theile Zucker) trüben sich beim Erhitzen auf dem Wasserbade zuerst und bilden dann eine derart dicke, weisse Paste, dass man das Gefäss ruhig umdrehen kann, ohne dass etwas herausfliest. Verfasser hat ferner die Löslichkeit des Kalks in Zuckerlösungen bei höherer Temperatur untersucht, indem er klare, bei gewöhnlicher Temperatur gesättigte Zuckerlösungen auf die gewünschte Temperatur erhitzte, rasch mit Hülfe eines Heisswassertrichters filtrirte und den Kalkgehalt des Filtrats bestimmte. Die erhaltenen Werthe, welche Verfasser noch nicht als endgültig feststehende betrachtet, zeigen, dass die Löslichkeit des Kalks selbst bei 80 bis 90° noch eine ziemlich beträchtliche und grössere ist, als Lamy angiebt.

Ueber die *Darstellung von alkalifreiem Eisensaccharat* wurden von verschiedenen Seiten Mittheilungen gemacht; so von E. Unger[1]), von Utz[2]), von W. Bruns[3]) und Schnabel[4]). Nach Athenstädt und Redeker[5]) sollen aber alle von anderer Seite veröffentlichten Vorschriften kein Präparat ergeben, welches dem von ihnen zur Darstellung der Eisentinctur verwendeten gleichwerthig wäre.

Ueber das Vorkommen von Saccharose neben Gentianose in der frischen Enzianwurzel berichteten Bourquelot und Hérissey[6]). Neben dem Gentiopikrin konnten die Verfasser eine gewisse Menge eines charakteristischen Zuckers, der Gentianose, isoliren. Eine polarimetrische Prüfung ergab aber das Vorhandensein noch eines

1) Apoth. Ztg. 1901, 113. 2) Pharm. Centralh. 1901, 147.
3) Apoth. Ztg. 1901, 123. 4) Apoth. Ztg. 1901, 822.
5) Pharm. Ztg. 1901, 233. 6) Chem. Ztg. 1900, 1022.

anderen Zuckers mit höherem Drehungsvermögen. Dieser wurde isolirt und als Saccharose identificirt. Es soll von einer besonderen Zersetzung der Gentianose herrühren.

Ueber die Constitution der Gentianose veröffentlichen Bourquelot und Herissey[1]) eine Mittheilung. Danach ist sie eine Hexatriose von der Formel $C_{18}H_{32}O_{16}$. Das nach der Methode von Raoult bestimmte Molekulargewicht ist 494,3 (theoretisch 504). Bei der Behandlung mit Invertin oder siedender, sehr verdünnter Schwefelsäure (2:1000) spaltet sie sich in Gentiobiose und Lävulose $C_{18}H_{32}O_{16} + H_2O = C_{12}H_{22}O_{11} + C_6H_{12}O_6$. Durch die fermentative Flüssigkeit von Aspergillus niger oder 3%ige Schwefelsäure bei 110° C. erhält man Dextrose und Lävulose.

H. Skraup und J. König[2]) beschrieben eine Zuckerart, die *Cellose,* welche als Acetat bei der Einwirkung von Essigsäureanhydrid und concentrirter Schwefelsäure auf Cellulose entsteht. Dieses Acetat ist identisch mit dem krystallisirten Acetate, welches Franchimont vor längerer Zeit schon aus schwedischem Filtrirpapier in derselben Weise erhalten und damals als elffach acetylirte Triglykose aufgefasst hat. Die Cellose ist möglicher Weise identisch mit einem von A. Nastukoff erwähnten Zucker, der bei Hydrolyse von Oxycellulose entsteht und ein dem Mannosehydrazon ähnliches Hydrazon liefert. Die Verfasser haben das Acetat aus gewöhnlichem und Schleicher-Schüll'schem Filtrirpapier, aus reiner Baumwolle und reiner Leinenfaser, also auch aus morphologisch verschiedenen Celluloseарten erhalten. Aus den weiteren Mittheilungen geht hervor, dass die Cellose das einfachste Polysaccharid aus Cellulose, wie die Maltose das einfachste Polysaccharid aus Stärke ist. Es ergiebt sich daraus die chemisch und auch pflanzenphysiologisch wichtige Thatsache, dass Cellulose und Stärke grundverschiedene Substanzen sind und die Cellulose nicht etwa als höher polymerisirte Stärke aufgefasst werden kann.

Die Rhodeose, eine neue Methylpentose aus Convolvulin, wird nach Votocek[3]) am Besten aus dem Methylphenylhydrazon mit Benzaldehyd rein erhalten, obgleich diese Spaltung nicht quantitativ verläuft. Ein Theil des erhaltenen Syrups ergab in dünner Schicht nach 14 Tagen Sterne mikroskopischer Nadeln, die den gesammten Syrup binnen 15 Minuten zur Krystallisation brachten. Es sind farblose, süss schmeckende, wasserfreie Nadeln der Formel $C_6H_{12}O_5$, in Wasser leicht, in Alkohol schwer löslich. Die Rotation beträgt nach 24 Stunden α_D 20 = + 75,2°. Die Rhodeose liefert alle Farbenreactionen der Pentosen, reducirt ammoniakalische Silberlösung und Fehling'sche Lösung und giebt mit Salzsäure destillirt viel d-Methylfurfurol. Das Methylphenylhydrazon entsteht beim Zusammenbringen freier Base und Rhodeose in alkoholischer Lösung als farblose, seidenglänzende Nadeln vom Schmelzpunkte 187° C., leicht löslich in siedendem Alkohol und Wasser.

---

1) Chem. Ztg. 1901, 260. 2) Ber. d. D. chem. Ges. 1901, 1115; d. Pharm. Ztg. 1901, 935. 3) Chem. Ztg. 1901, Rep. 102.

Ueber die Gärung der Pentosen berichtete E. Salkowski[1]. Bekanntlich sind die Pentosen der Alkoholgärung durch Hefezellen nicht zugänglich. Verf. suchte nun festzustellen, wie dieselben sich zu den Fäulnissbacterien verhalten. Aus Xylose wurde in keinem Falle unzweifelhaft Alkohol erhalten. Bei Arabinose enthielt das Destillat in zwei unter fünf Fällen relativ reichliche Mengen Alkohol. Salkowski nimmt an, dass hierbei in zwei Fällen alkoholbildende Bacterien vorhanden waren, in den drei anderen Fällen trotz aller erstrebten Gleichmässigkeit nicht. Ein grosser Theil der Xylose und Arabinose geht in fette Säuren über. Als flüchtige fette Säure wurde Essigsäure festgestellt. Was die nicht flüchtigen, ätherlöslichen Säuren anbetrifft, so wurde ausser Spuren von nicht hydroxylirten aromatischen Säuren und aromatischen Oxysäuren in allen Mischungen Bernsteinsäure gefunden.

Lösliche Stärke erhält man nach B. Bellmas (D. R. P. 110957) durch Behandlnng der Stärke mit 1,5 %iger Schwefelsäure bei 50 bis 55,5° während 12 bis 14 Stunden. Diese lösliche Modification der Stärke löst sich vollkommen in siedendem Wasser, wie in 2 %iger Natronlauge.

Prüfung der Stärke auf Gesundheit. Die dem analytischen Laboratorium des Institutes für Gärungsgewerbe überwiesenen Stärkeproben werden, wie Delbrück[2] mittheilt, nach einer neuen von Saare angegebenen Methode auf Gesundheit geprüft. Die Stärke wird mit Wasser angerührt und einige Tage bei 30° C. in den Brutschrank gestellt. Gute Stärke verändert sich nicht, schlechte geht in Gärung über und nimmt einen unangenehmen Geruch an.

Zur Ueberführung von Stärke und Holz in Zucker hat sich Classen[3] folgendes Verfahren patentiren lassen: Die Stärke wird in geschlossenen Druckgefässen mit wässeriger schwefliger Säure auf 80° C. erwärmt, wodurch die Aufschliessung bewirkt wird; man führt dann Luft, Sauerstoff oder sauerstoffgebende Substanzen in den Autoclaven, steigert diese Temperatur, 100 bis 120° C. und belässt ungefähr eine Stunde auf dieser Temperatur. Man kann auch statt dessen Schwefelsäure oder eine andere Säure zusetzen. Zur Aufschliessung des Holzes erhitzt man das Material im Autoclaven mit Chlorwasser oder schwefliger Säure auf 120 bis 145° C. und invertirt dann das Material bei 120 bis 125° mit Schwefelsäure, deren Bildung man durch Einführung von Luft, Sauerstoff oder sauerstoffabgebenden Substanzen oder Chlor, bezw. beim Aufschluss mit Chlorwasser durch Einführung von schwefliger Säure bewirkt.

Glykogen. Die Firma E. Merck[4] in Darmstadt stellt seit neuerer Zeit nach einem eigenen Verfahren Glykogen aus Miesmuscheln dar. Dasselbe ist ein hygroskopisches, geruch- und geschmackloses weisses Pulver, welches in Wasser kleisterartig aufquillt und auf Zusatz von Alkalien sich klar löst. In Alkohol und Aether ist es unlöslich. Durch Kochen

1) Ztschr. f. physiol. Chem. 1900, 478. 2) Chem. Ztg. 1901, 195.
3) Chem. Ztg. 1901, 249.
4) Ztschr. d. Allg. Oesterr. Apoth.-Ver. 1901, 496.

mit verdünnten Mineralsäuren, durch Speichel, Diastase, Blut und verschiedene Eiweisskörper wird das Glykogen in Zucker, und zwar zuerst in Maltose übergeführt. Anwendung soll es in der Phthisiotherapie finden, und zwar innerlich und subcutan.

Für die chemische Zusammensetzung des Glykogens sind bisher sehr verschiedene Formeln angegeben worden, da die Analysen mit Material angestellt worden sind, das weder stickstofffrei noch aschefrei war, und bei dessen Darstellung Veränderungen des ursprünglichen Glykogens nicht ausgeschlossen waren. Nachdem nach der von Pflüger und Nerking angegebenen Methode ohne Kalilauge und Brücke'sche Reagentien ein Glykogen aus den Organen gewonnen werden kann, das, wenn überhaupt, nur ganz geringe Veränderungen erlitten haben kann, wurden von Nerking[1]) von diesem Materiale Analysen ausgeführt, welche 44,34 und 44,44 % Kohlenstoff ergaben. Kekulé fand 44,49 % Kohlenstoff. Daraufhin stellt Verfasser für das Glykogen die Formel $(C_6H_{10}O_5)n$ auf. Constitutionswasser ist in der Glykogenmolekel nicht vorhanden. Zur Inversion des Glykogens ist 3 bis 5stündiges Kochen mit 2 bis 2,2 %iger Salzsäure am günstigsten. Andere Arbeitsweisen führen theils zu weniger vollständiger Inversion, theils zur Zersetzung des Zuckers. Aber auch bei der angegebenen Arbeitsweise ist die Inversion des Glykogens keine vollständige. In dieser Beziehung verhält sich das Glykogen wie die Stärke. Zur Umrechnung von Traubenzucker auf Glykogen müsste die erhaltene Menge Traubenzucker mit 0,927 multiplicirt werden.

Nach früheren Angaben von Chittendar soll das *Oxydationsproduct des Glykogens mit Brom* eine neue, von ihm als Glykogensäure bezeichnete Säure sein. W. Niebel[2]) hat aber den Beweis erbracht, dass das erhaltenene Oxydationsproduct weiter nichts ist als Glukonsäure.

Die Cellulosen der Baumwolle, des Flachses, Hanfs und der Ramie von Léo Vignon[3]). Man nimmt an, dass die gereinigten Textilfasern von Baumwolle, Flachs, Hanf und Ramie aus Cellulose bestehen. Es war daher interessant, zu erfahren, wie sich die aus diesen verschiedenen Fasern dargestellte Cellulose bei der Oxydation durch Kaliumchlorat und Salzsäure verhalten würde. Die Untersuchung ergab, dass die aus diesen 4 verschiedenen Textilfasern gewonnene Cellulose bei der Oxydation fast die gleichen Producte liefert, und dass die Unterschiede im Reductionsvermögen Fehling'scher Lösung gegenüber, in ihrer Fähigkeit, basische Farbstoffe (Safranin, Methylenblau) zu fixiren und in dem N-Gehalt ihrer Osazone relativ gering sind. Diese Unterschiede lassen sich zum Theil durch die physikalischen Eigenschaften der betreffenden Textilfasern, zum Theil durch den Grad der Condensation des Moleküls $(C_6H_{10}O_5)$, der für die 4 erwähnten Textilfasern nicht durchaus der gleiche ist, erklären.

1) Chem. Ztg. 1901, Rep. 179. 2) Ztschr. f. physiol. Chem. 1900, 482.
3) Compt. rend. 131, 558.

Cellulose, mercerisirte Cellulose, gefällte Cellulose, Hydrocellulose; von Léo Vignon[1]). Verfasser untersuchte vergleichsweise reine Cellulose, mercerisirte Cellulose, aus der Schweitzer'schen Lösung durch Säuren gefällte Cellulose und nach den Angaben von Girard dargestellte Hydrocellulose, indem er das Reductionsvermögen, die Saccharificationsgeschwindigkeit und die Verbrennungswärme bestimmte. Keine der vier Substanzen reducirte die Fehlingsche Lösung. Unter den gleichen Versuchsbedingungen lieferte reine Cellulose 3,29, Hydrocellulose 9,70, mercerisirte Cellulose (durch Natronlauge von 30° Bé) 4,39, mercerisirte Cellulose (durch Natronlauge von 40° Bé) 3,52, gefällte Cellulose 4,39, Oxycellulose 14,70 und Stärke 98,60 g Zucker (Glukose). Die Verbrennungswärme betrug pro 1 g Substanz bei reiner Cellulose 4223, bei Hydrocellulose 4006, bei mercerisirter Cellulose 3980 und bei gefällter Cellulose 3982 Cal. Man sieht also, dass kalte, concentrirte Alkalilaugen, wie sie zur Mercerisirung gebraucht werden, die Cellulose depolymerisiren, ohne ihr neue chemische Eigenschaften zu verleihen. Das Gleiche gilt für verdünnte Säuren, wie sie nach den Angaben von Girard bei der Darstellung der Hydrocellulose zur Verwendung kommen. Das Einwirkungsproduct scheint noch sehr weit vom Zustand der Stärke entfernt zu sein, wenn man die Saccharificationsgeschwindigkeiten betrachtet. Die untersuchten vier Substanzen unterscheiden sich scharf von der Oxycellulose durch das Fehlen des Reductionsvermögens. In Gegenwart concentrirter Alkalilaugen kann Oxycellulose nicht existiren. Wie Verf. nachgewiesen hat, spaltet sich die Oxycellulose hierbei in Cellulose und eine lösliche Säure. Ein ähnliches Verhalten zeigt das Furfurol, welches unter den gleichen Bedingungen Furfurylalkohol und Brenzschleimsäure liefert.

L. Vanino[2]) hat beobachtet, dass bei Behandlung von *Schiessbaumwolle* mit ungefähr 20%iger Formaldehydlösung die Reactionsfähigkeit gegen Schlag stark verringert bezw. ganz aufgehoben werden kann, ohne dass dabei anscheinend eine Zersetzung eintritt. Entfernt man das in der Schiessbaumwolle abgelagerte Paraform durch Kochen mit Wasser oder mechanisch durch Abklopfen der Wolle, so erhält dieselbe ihre ursprünglichen Eigenschaften wieder, d. h. sie explodirt wieder durch Schlag.

Klären von Collodium. Um frisch bereitetes, trübes Collodium rasch zu klären, wird empfohlen, dasselbe mit reinem weissen Sand oder grob gepulvertem, staubfreiem Quarz zu schütteln. Der Sand bezw. Quarz setzt sich rasch zu Boden, reisst gleichzeitig die suspendirten Theilchen von nicht gelöster Collodiumwatte nieder, und das Collodium wird vollkommen klar[3]).

Ueber die Reduction der Nitrocellulosen; von Léo Vignon[4]). Vor kurzem hatte Verf. nachgewiesen, dass durch theilweise oder völlige Nitrirung der Cellulose nicht Nitrocellulose, sondern Nitro-

1) Compt. rend. 131, 708. 2) Ber. d. D. chem. Ges. 1901, 1128.
3) Nat. Drugg. 4) Compt. rend. 131, 530.

oxycellulose entsteht. Verf. hat nunmehr untersucht, wie sich diese Nitrooxycellulosen Reductionsmitteln gegenüber verhalten. — Durch Einwirkung von Eisenchlorür wird die NO_3-Gruppe eliminirt, die Aldehydgruppe dagegen intact gelassen. Das Einwirkungsproduct reducirt Fehlingsche Lösung; es ist demnach bei der Einwirkung von Eisenchlorür auf die nitrirten Cellulosen Oxycellulose entstanden, welche ihrerseits durch die Osazonbildung charakterisirt ist. Die Oxycellulose war in den der Reduction unterworfenen Nitroderivaten bereits vorgebildet enthalten; sie konnte nicht durch die Einwirkung des bei der Reduction gebildeten Eisenchlorids entstanden sein, denn durch 24stündiges Erhitzen von 2 g Baumwolle, 1 g $FeCl_3$, 2 cc Salzsäure und 100 g Wasser auf dem Wasserbade wurde keine Oxycellulose gebildet. Schwefelammon wirkte auf die erwähnten nitrirten Cellulosen stärker reducirend, als das Eisenchlorür. Es eliminirte die Nitrogruppen und zerstörte die Aldehydgruppe. Es entstehen demnach aus den nitrirten Cellulosen durch Einwirkung von Schwefelammon Cellulose und Hydrocellulose, welche beide nicht mehr Fehlingsche Lösung reduciren. — Diese verschiedenartige Einwirkung lässt sich dadurch erklären, dass im ersten Fall, wo die Reduction in saurer Lösung vor sich geht, als Reactionsproducte Oxydationsmittel ($FeCl_3$ und NO_2) entstehen, während im zweiten Fall, wo die Reduction in alkalischer Lösung erfolgt, als Reactionsproducte $(NH_4)_2SO_4$ und NH_4NO_3 gebildet werden, welche keine oxydirende Wirkung besitzen. Diese Resultate bestätigen also die Annahme, dass die nitrirten Cellulosen als Derivate der Oxycellulose betrachtet werden müssen.

Acetylderivate der Cellulose und Oxycellulose; von Léo Vignon und F. Gerin [1]). Verfasser haben Cellulose und Oxycellulose acetylirt, indem sie je 10 g mit 100 g Essigsäureanhydrid und 2 g Chlorzink 16 Stunden lang, und zum Vergleich 15 g Cellulose mit 150 g Eisessig und 3 g Chlorzink 24 Stunden lang am Rückflusskühler zum Sieden erhitzten, die Reactionsmassen in Wasser bezw. eine Pottaschelösung gossen und das ausgeschiedene Rohproduct durch zweimaliges Lösen in Essigsäure, Filtriren über Thierkohle und Wiederausfällen mit Wasser reinigten. Die Acetylirungsproducte (Ausbeute: 25, 40 und 26 %) waren weisse, in Wasser und Aether unlösliche, unschmelzbare Pulver, die sich in Alkohol wenig, in Essigsäure, Aceton, Essigäther und Chloroform leicht lösten. Das Acetylderivat der Cellulose reducirte Fehlingsche Lösung nicht, bezw. nur scheinbar, das Acetylderivat der Oxycellulose dagegen ziemlich energisch. Die Analysenresultate stimmten ziemlich gut auf ein Tetraacetylderivat der Cellulose, bezw. Oxycellulose. Der Umstand, jedoch, dass das Acetylderivat der Oxycellulose den Aldehydcharakter der Oxycellulose behalten hat, lässt die Gegenwart einer primären und dreier secundären Alkoholgruppen im Cellulosemolekül als undenkbar erscheinen.

1) Comp. rend. 131, 588

Diese Hypothese wäre also durch die Versuche der Verfasser unhaltbar geworden. Dagegen haben die Versuche nicht bewiesen, dass die Cellulose vier Alkoholhydroxyle enthält, denn die Acetylirung ist nicht in dem Maasse, wie die Nitrirung eine glatte Reaction und die Acetylderivate dürften das ursprüngliche Cellulosemolekül im wesentlichen kaum noch enthalten.

Darstellung eines Acetylderivats der Cellulose. D. R.-P. No. 118538 von Leonhard Lederer in Sulzbach, Oberpfalz. Man bringt Hydrocellulose bei einer 70° nicht wesentlich übersteigenden Temperatur in Gegenwart von Schwefelsäure mit Essigsäureanhydrid zur Reaction. Bei Abwesenheit von Schwefelsäure wird ein zäher Syrup erhalten, der nicht aus acetylirter Cellulose besteht, weil hydrolysirte Cellulose beim Kochen mit Essigsäureanhydrid eine tiefgreifende Veränderung erleidet. Die acetylirte Cellulose, ein in Chloroform und Nitrobenzol lösliches griesliches Pulver, kann als Ersatz für Collodiumwolle, zur Herstellung von celluloidähnlichen Gegenständen und dergl. Verwendung finden.

2. *Organische Verbindungen mit geschlossener Kohlenstoffkette.*

I. Benzolderivate.

a. Allgemeines über Kohlenwasserstoffe und Derivate derselben.

Zur mikrochemischen Unterscheidung der aromatischen festen Kohlenwasserstoffe benutzt Behrens [1]) α-Dinitrophenanthrenchinon und Chrysamsäure, wobei die letztere als Gruppenreagens, das erstere zur speciellen Unterscheidung dient. Als Lösungsmittel wird dabei Nitrobenzol verwendet. Man löst das Kohlenwasserstoffgemisch in einer kleinen Menge Nitrobenzol in der Wärme, setzt das Reagens zu und lässt unter langsamer Abkühlung Krystalle abscheiden. Sind nach 5 Minuten noch keine Krystalle entstanden, muss man die Flüssigkeit vorsichtig concentriren. Naphthalin, Acenaphthen, Indol, Anthracen und Carbazol liefern mit α-Dinitrophenanthrenchinon rhombische Krystalle, und zwar in derselben Reihenfolge gelbe, orangefarbige, braune, graublaue und violette. Fluoren und Phenanthren bilden braune Prismen, Chrysen rothe Nadeln. Mit Chrysamsäure geben die genannten Kohlenwasserstoffe grüne Nadeln, nur Naphthalin rothe rhombische Krystalle, Acenaphthen blaugrüne Nadeln. Pyren, Fluoren und Phenanthren werden unterschieden, indem man die Mischung im Dampfstrome destillirt, wobei die Hauptmenge des Fluoren ins Destillat übergeht und dort dadurch identificirt wird, dass es bei der Oxydation mit Chromsäure kein Chinon giebt. Der Destillationsrückstand wird sublimirt, wobei das erste Sublimat das Phenanthren enthält. Beide Körper werden durch Oxydation mit Chromsäure

1) Chem. Ztg. 1901, Rep. 114.

in Chinone übergeführt. Phenanthrenchinon ist gelb und giebt mit Carbazol kupferfarbige rhombische Krystalle. Pyrenchinon ist roth gefärbt. Zum Nachweise der flüssigen aromatischen Kohlenwasserstoffe werden sie mit Salpetersäure vom spec. Gewicht 1,5 behandelt und die Nitroproducte mit Schwefelammonium bei 70° C. reducirt. Auf die salzsauren Amine lässt man bei Gegenwart von Schwefelsäure oder Kaliumsulfat Jodjodkaliumlösung einwirken. Mit Anilin und den drei Toluidinen erhält man rothe oder braune Tafeln, von denen letztere starken Dichroismus besitzen. Graue Krystalle liefern α-m-Xylidin ohne Dichroismus, v-o-Xylidin, p-Xylidin und s-Pseudocumidin mit Dichroismus.

Ueber Reduction und Wirkungen aromatischer Nitrokörper; von Karl Walko[1]). Bei seinen Untersuchungen über die Reductionsfähigkeit der Nitrogruppe im thierischen Organismus, über Vergiftungen mit Pikrin- und Pikraminsäure und über die Wirkung einiger nitrosubstituirter Alkaloïde im Vergleich mit derjenigen der Muttersubstanz kam der Verfasser zu folgenden Schlüssen: Dem Thierkörper kommt eine Reductionskraft für nitrosubstituirte Phenole zu; diese ist quantitativ so gering, dass sie zur Erklärung der physiologischen Wirkung ausser Betracht gelassen werden kann; die Paarung an Schwefelsäure, wie sie für Phenole in so grossem Umfange besteht, wird durch Einführung von Nitrogruppen gehemmt; Pikraminsäure wirkt giftiger als Pikrinsäure; die kurareartige periphere Wirkung der Strychnosalkaloïde tritt durch Einführung der Nitrogruppe ebenso, wie es für die Alkylderivate derselben bekannt ist, in den Vordergrund.

Darstellung von Ammoniumichthyolsulfonat. Man destillirt Asphalt, sammelt den flüssigen Kohlenwasserstoff in geeigneten Gefässen und schüttelt die Sulfokohlenwasserstoffe mit starker Schwefelsäure, bis die Reaction zwischen beiden Substanzen vollendet ist. Hiernach scheidet sich die Flüssigkeit von selbst in einen schweren, dunkel gefärbten Theil, welcher gewisse Sulfosäuren enthält, und in einen heller gefärbten Theil. Der schwere, dunkel gefärbte Theil des Reactionsgemisches wird mit Ammoniumcarbonat neutralisirt. Dabei entsteht ein schwarzes, unreines ichthyolsulfosaures Ammonium, welches sich abscheidet. Es wird mit Petroläther gut ausgewaschen; das gewaschene Product behandelt man darauf mit Methylalkohol. Man filtrirt, dampft die methylalkoholische Lösung ein und erhält so das ichthyolsulfosaure Ammonium. Amer. Pat. 681568. A. C. Laughblin.

Reinigen von Ichthyol. Um das Ichthyol des Handels von dem ihm anhaftenden durchdringenden Geruch zu befreien, wird das Ichthyol mit Wasserdampf unter vermindertem Druck behandelt, wobei gegen die Oberfläche der siedenden Ichthyollösung behufs Verminderung des Schäumens der Flüssigkeit ein Dampfstrom geblasen wird. Beispielsweise werden in ein einem Kupfervacuum von etwa 1500 Liter Inhalt 150 kg Ichthyol, mit 300 Liter Wasser

---

1) Arch. experim. Path. u. Pharm. 1901, S. 181

verdünnt, unter einem Druck von etwa 100 mm zum Sieden gebracht, was bei etwa 50° erfolgt. Alsdann leitet man durch eine gelochte Schlange einen kräftigen Strom überhitzten Dampfes von etwa 150° in die Flüssigkeit und zerdrückt zu gleicher Zeit die auf der ganzen Oberfläche der kochenden Flüssigkeit lebhaft entstehenden Schaumblasen durch einen kräftigen Strom desselben überhitzten Dampfes, welchen man durch einige Dampfdüsen von oben her darauf bläst. Es gelingt auf diese Weise das Ichthyol in kurzer Zeit ohne jegliche Zersetzung vollständig von dem riechenden Oel zu befreien. D. R. P. 118452. Knoll & Co., Ludwigshafen a. Rh.[1]).

Prüfung von Ichthyol. Zur Prüfung von Ammonium sulfoichthyolicum empfiehlt E. Merck[2]) folgende Vorschrift aus dem Ergänzungsbuche des D. Ap. V. in etwas abgeänderter Form: Ichthyol ist eine rothbraune, klare, syrupdicke Flüssigkeit von eigenartigem Geruche und Geschmacke. In destillirtem Wasser löst sie sich in jedem Verhältnisse klar auf; sie ist in Weingeist und Aether nur theilweise, in einem Gemische gleicher Raumtheile Weingeist, Aether und Wasser bis auf wenige Oeltropfen löslich. Beim Trocknen bei 100° C. verliert sie höchstens 50% an Gewicht; der Trockenrückstand löst sich in Wasser. Bei höherer Temperatur verbrennt das Ichthyol unter Aufblähen; die zurückbleibende Kohle hinterlässt beim Glühen keinen Rückstand. Die wässerige Lösung des Ichthyols giebt beim Mischen mit concentrirter Kochsalzlösung ein neutral oder schwach sauer reagirendes Filtrat; beim Mischen mit Salzsäure fällt aus der wässerigen Lösung des Ichthyols eine schwarzgrüne, dicke Masse aus, die in Wasser sowie auch in einer Mischung gleicher Raumtheile Weingeist und Aether löslich ist. Beim Erwärmen mit Alkalien entwickelt das Ichthyol Ammoniak. Wird letztere Mischung zur Trockne gebracht und durch Erhitzen verkohlt, so entwickelt die Kohle, mit Salzsäure übergossen, Schwefelwasserstoff.

b. Phenole.

Zur Verflüssigung der krystallisirten Carbolsäure. Nach C. John[3]) besitzt der Vorschlag von Weinedel[4]) zur Verflüssigung statt Wasser Weingeist (91%) zu verwenden, keinerlei Vorzüge. Selbst bei Verwendung von absolutem Alkohol erstarrten weingeistige Mischungen noch etwas leichter wie das officinelle Präparat.

In der Kälte flüssig bleibende Carbolsäure erhält man nach E. W. Lucas durch Zusatz von 3% Alkohol zu dem officinellen Acid. carbolic. liquef. Eine solche Mischung bleibt bei 6° C. noch klar und flüssig. Am besten erscheint eine Mischung von Phenol und Wasser vom specifischen Gewicht 1,058, welche 78,8% Phenol

1) Durch Chem.-Ztg. 1901, S. 203. 2) E. Merck's Bericht über 1900.
3) Apoth. Ztg. 1901, 158. 4) Pharm. Ztg. 1901.

enthält. Eine solche scheidet erst bei etwa 2° C. Phenolkrystalle aus [1]).

Eine charakteristische Phenolreaction; von Manseau [2]). Bringt man in einem Reagenzglase einige Krystalle Phenol, welche man in 1 cc Alkohol von 90° gelöst hat, mit einigen Tropfen Ammoniak und Jodtinctur zusammen, so tritt bald eine Grünfärbung der Mischung ein, die selbst beim Erwärmen und auf Zusatz von Salzsäure nicht verschwindet Behandelt man andere Phenole in gleicher Weise, so entstehen ebenfalls charakteristische Färbungen; z. B. giebt Buchenholz-Kreosot und Guajacol eine bräunlich-grüne Färbung, die beim Kreosot um so intensiver grün erscheint, je mehr Phenol in demselben enthalten ist; Thymol ruft eine ziegelrothe Färbung hervor, Resorcin färbt die Mischung gelblich, Naphthol citronengelb, Brenzcatechin catechubraun, Pyrogallol schwarz, Hydrochinon rothbraun, Orcin violett, Salicylsäure grünlichgelb (in Braun übergehend unter Abscheidung eines Niederschlages). Die Reaction tritt nur bei Anwendung der Reagenzien in der angegebenen Reihenfolge schön auf. Bei Anwesenheit von Natron- oder Kalilauge beobachtet man keine Grünfärbung, sondern es entsteht ein Niederschlag, und die Mischung nimmt eine gelbliche Farbe an. Der Alkohol ist zum Eintritt der Reaction unbedingt erforderlich. Dieselbe kann zur Prüfung von Kreosot auf Reinheit Anwendung finden.

Eine charakteristische *Reaction des Phenols* beschrieb P. Fiora [3]); dasselbe giebt mit Pfefferminzöl nach einiger Zeit eine grünlichblaue Färbung, die beim Erhitzen verschwindet, beim Abkühlen wieder erscheint und zwar ebenso stark, wenn Phenol im Ueberschuss vorhanden, sonst etwas schwächer, mehr gelbgrün. Kreosot, Guajakol, Resorcin usw. geben diese Färbung nicht. Der Nachweis von Phenol in Kreosot oder Guajacol gelingt jedoch durch diese Farbenreaction nicht.

Zur *quantitativen Bestimmung der Carbolsäure* bei Abwesenheit oxydabler Substanzen schlägt Tocher [4]) die Oxydation mit Kaliumpermanganat vor, welche nach der Gleichung: $C_6H_5OH + 14O = 6CO_2 + 3H_2O$ verläuft. 10 cc einer Phenollösung 1:1000 werden mit 3 bis 4 g Natriumbicarbonat, etwas destillirtem Wasser und 50 cc $^1/_{10}$-Normal-Kaliumpermanganatlösung versetzt, 5 Min. lang zum Kochen erhitzt, nach dem Abkühlen mit einem geringen Ueberschuss verdünnter Schwefelsäure vermischt und auf 60° erwärmt. Der Permanganatüberschuss wird mit Oxalsäure zurücktitrirt. 1 cg reiner Carbolsäure entspricht 29,78 cc $^1/_{10}$-Normal-Permanganatlösung.

Darstellung von Kohlensäureestern der Phenole. D. R.-P. No. 117346 von Chemische Fabrik v. Heyden, Actien-Gesellschaft,

1) Chem. and Drugg. 1900, No. 1088.
2) Bull. Soc. Pharm. Bord. nach Rép. Pharm. 1901, S. 264.
3) Boll. Chim. Farm. 40, 76.
4) Pharm. Journ. 1901, No. 1604.

in Radebeul bei Dresden. Zur Darstellung von Kohlensäureäthern der Phenole lässt man auf Phenole und saure Phenoläther die durch Einwirkung von Phosgen, Perchlormethylformiat oder Hexachlordimethylcarbonat auf Basen der Pyridinreihe erhältlichen Chlorcarbonyle einwirken. Die Darstellung des Phenolcarbonats läuft beispielsweise nach folgender Gleichung:

$$CO<{NC_5H_5.Cl \atop NC_5H_5.Cl} + 2C_6H_5OH = CO<{OC_6H_5 \atop OC_6H_5} + 2C_5H_5N.HCl.$$

Verschiedene Borsäurephenolester stellte F. Hillringhaus[1]) dar und zwar durch Erhitzen der betreffenden Phenole mit Bortrichlorid. Er erhielt dabei die Ester der normalen Borsäure $B(OH)_3$ als unzersetzt flüchtig. Dieselben bilden niedrig schmelzende krystallinische Verbindungen, die von Wasser leicht zersetzt werden. Es sind also jetzt sämmtliche Phenolester der sich von dem einfachen Borsäureanhydrid B_2O_3 ableitenden Hydroxylderivate bekannt: $BO.OH$ — $BO(OC_6H_5)$, $B_2O(OH)_4$ — $B_2O(OC_6H_5)_4$, $B(OH)_3$ — $B(OC_6H_5)_3$. Der Borsäuretriphenylester $B(OC_6H_5)_3$ ist eine farblose krystallinische Masse, schmilzt bei Handwärme und wird durch Wasser oder auch schon durch die Feuchtigkeit der Luft zu Phenol und Borsäure zersetzt. Der Borsäuremetakresylester m-$B(OC_6H_4CH_3)_3$ schmilzt bei 40° und entspricht in seinen Eigenschaften dem Phenylester. Der Borsäuretrinaphtylester β-$B(OC_{10}H_7)_3$ bildet farblose, bei 115° C. schmelzende Blättchen, die von Wasser leicht zersetzt werden.

Darstellung von Nitrophenolen aus Nitrokohlenwasserstoffen. D. R.-P. No. 116790 von Alfred Wohl in Charlottenburg. Die Einwirkung von Alkalien, speciell Kaliumhydroxyd, auf aromatische Nitroverbindungen, wenn das Alkali in trocknem und fein vertheiltem Zustande bei gewöhnlicher oder wenig erhöhter Temperatur verwendet wird, liefert im wesentlichen Oxydationsproducte. Um die Reaction zu ermässigen, empfiehlt es sich, unter Umständen das Kaliumhydroxyd ganz oder theilweise durch Natriumhydroxyd zu ersetzen, oder auch diese Alkalien durch einen Kalkzusatz zu verdünnen. Das Resultat dieser Oxydation ist die Bildung der Alkalisalze phenolartiger Nitroverbindungen. Man gewinnt auf diese Weise aus Nitrobenzol Nitrophenol, aus Nitrotoluol Nitrokreosol usw.

p-Nitrophenol als Indicator empfiehlt Spiegel[2]). Dasselbe kann durchweg als Ersatz des Methylorange dienen, vor welchem es den schärferen, auch ohne besondere Uebung leicht erkennbaren Umschlag voraus hat. Es zeigt in verdünntester Lösung mit Spuren von alkalischen Flüssigkeiten noch deutliche Gelbfärbung; durch Säuren wird es farblos titrirt. Gegen Kohlensäure ist es nicht empfindlich.

Darstellung organischer Metallverbindungen des Quecksilbers mit Phenoldisulfosäuren. Erhitzt man Phenoldisulfosäuren als

---

1) Liebig's Annal. 31, 1; d. Pharm. Ztg. 1901.
2) Ber. d. D. chem. Ges. 1900 1640.

Natriumsalz in wässeriger Lösung mit Quecksilberoxyd, so entstehen in Wasser sehr leicht lösliche organische Metallverbindungen, in denen das Metall maskirt ist und weder durch Soda noch durch Schwefelwasserstoff gefällt wird. Diese Verbindungen sind infolge der Gegenwart von Sulfogruppen in der Molekel viel weniger giftig, als die gewöhnlich gebrauchten Quecksilbersalze; antiseptische Wirkungen zeigen sie indessen in hervorragendem Maasse. Alkuminoïde Verbindungen fällen sie nicht. Die Quecksilberverbindung mit phenolsulfosaurem Natrium stellt ein amorphes, fast farbloses Pulver dar. 100 Theile Wasser lösen 22—23 Theile bei 15° C. Zur Darstellung analoger Verbindungen werden an Stelle der Phenoldisulfosäure Kresol-, Naphthol etc., di-, tri- oder polysulfosäuren verwendet. — Behufs Fabrikation von Verbandstoffen benutzt man Lösungen dieser Verbindungen zur Imprägnirung. Franz. Pat. 306456 und 306458. A. u. L. Lumière[1]).

Hermophenol, ein neues quecksilberhaltiges Antisepticum ist das Natriumsalz der Quecksilberphenoldisulfosäure. Es stellt ein weisses, amorphes Pulver vor, das sich in Wasser zu 15 bis 20 % löst und 40 % Quecksilber enthält. Es besitzt eine stark bactericide Wirkung ohne zu ätzen und kann daher ohne Schaden auf die Schleimhaut gebracht werden. Zur Desinfection der Hände wird von Bérard eine Seife empfohlen, welche 1 % Hermophenol enthält. Die mit Hermophenol imprägnirten Verbandstoffe (Watte, Gaze) können ohne Schaden bei 120° C. sterilisirt werden. Die wässerige Lösung 1:100 oder 1:50 kann zu feuchten Verbänden verwendet werden. Auch hat Bérard Lösungen von 1:30 an Stelle von Silbernitrat- oder Protargollösungen zum Auswaschen der Augen bei Neugeborenen mit gutem Erfolge benutzt[2]).

Ueber Asterollösungen; von Paul Schwarz[3]). Es gelingt nach Verf. leicht, durch einfaches Versetzen des Asterols mit heissem Wasser 0,4%ige Lösungen darzustellen, sowie durch Kochen mit Wasser und nachheriges Filtriren etwa 2%ige klare und haltbare Lösungen zu bereiten. Der geringe Bodensatz solcher Lösungen besteht im wesentlichen aus Kieselsäure und geringen Mengen von Eisen, er enthält nur Spuren von Quecksilber. Zur Anfertigung 8%iger Lösungen werden 8 g Asterol und 6 g Borsäure mit 70 g Wasser ohne Rücksicht auf die dabei bleibende Trübung zum Sieden erhitzt, nach dem Aufkochen mit 25 g Ammoniakflüssigkeit (20%) versetzt und das Feuer sofort entfernt. Die im Asterol befindliche geringe Menge Eisen scheidet sich dabei in Flocken aus. Nach dem Erkalten wird die Lösung auf 100 cc aufgefüllt und filtrirt. In einer Lösung, welche 7,399 g Asterol enthielt, fand Verf. nach sechstägigem Stehen im Licht 7,271 g Asterol, nach weiterem dreiwöchentlichem Stehen im Dunklen 7,213 g Asterol, nach vierwöchentlichem Stehen im Lichte

---

1) Chem. Ztg. 1901, S. 706. 2) Bull. méd.
3) Pharm. Centrh. 1901, S. 527.

6,827 g Asterol. Asterollösungen sind demnach in dunklen Flaschen abzugeben.

Zur Darstellung neuer Antiseptica, welche aus Metallsalzen (Wismuth, Strontium, Lithium- oder Eisensalzen) der Sulfosäuren von Phenolen (Carbolsäure, Guajacol, β-Naphthol) bestehen, lässt man zunächst nach Schaefer[1]) auf das Phenol einen Ueberschuss von Schwefelsäure einwirken, bis eine klare Lösung entstanden ist. Dann wird das unangegriffene Phenol durch Extraction mit Benzol oder dergl. entfernt und die Sulfosäure von der überschüssigen Schwefelsäure getrennt, durch Fällen mit einem Blei-, Calcium, oder Baryumsalze oder den Oxydhydraten. Die Sulfosäure wird dann in eines der gewünschten Salze entweder durch doppelte Umsetzung oder durch Neutralisirung mit dem betreffenden Carbonate verwandelt.

Darstellung von Thymol. 1 Theil 2-Brom-p-cymol wird nach und nach bei gewöhnlicher Temperatur in 3 Theile rauchende Schwefelsäure von 15—20% Anhydridgehalt eingetragen und gelöst. Nach dem Abkühlen versetzt man mit 2,4 Theilen Wasser, wobei sich die Flüssigkeit in zwei Schichten theilt. Die obere Schicht enthält die verdünnte Schwefelsäure, die untere eine Lösung von Sulfosäuren. Nach dem Abgiessen der oberen Schicht wird abgekühlt und nach einiger Zeit die auskrystallisirte 2-Brom-p-cymolsulfosäure abfiltrirt. Die Krystallisation der Säure kann durch Zusatz eines Krystalles beschleunigt werden. Die Mutterlaugen können durch Eliminirung der Sulfogruppen wieder in Bromcymol zurückverwandelt werden. 4 Theile der Bromcymolsulfosäure werden mit 5 Theilen Zinkstaub und 25 Theilen Ammoniak (concentrirt) 10 Stunden im Autoclaven auf 170° erhitzt; hierbei wird das Brom fast vollständig abgespalten. Durch Eindampfen wird das Ammoniak und durch Filtriren das Zinkoxyd entfernt; aus dem Filtrat scheidet sich bei weiterer Concentration der Lösung das Zinksalz der nicht in Reaction getretenen Bromcymolsulfosäure in Krystallen ab. Die filtrirte Lösung wird zur Trockne eingedampft, der Rückstand pulverisirt und mit 9 Theilen Kaliumhydroxyd bei 300° kurze Zeit verschmolzen. Das Ende der Reaction wird daran erkannt, dass die Schmelze sich in zwei Schichten trennt. Die untere enthält geschmolzenes Alkali, die obere hingegen das Kaliumsalz des Thymols. Das Reactionsproduct wird nach dem Erkalten in Wasser gelöst und das Thymol aus dieser Lösung durch Zusatz verdünnter Schwefelsäure gefällt. Durch Destillation mit Wasserdampf wird dann das Thymol gereinigt; es ist zunächst ölig, verwandelt sich aber in eine krystallinische Masse, sobald ein Thymolkrystall hinzugesetzt wird. Franz. Pat. 306587. M Dinesman[2]).

Thymolcarbonat, welches von Pool als Wurmmittel empfohlen wird und unter dem Namen Thymotal in den Handel gebracht wird, ist eine geschmacklose, weisse, krystallinische Substanz von

1) Chem. Ztg. 1901, 206. 2) Chem. Ztg. 1901, S. 750.

neutraler Reaction und dem Schmelzp. 49° C. Durch alkoholische Kalilösung und im Darm wird es in Thymol und Kohlensäure zersetzt. Es ist geruchlos und wird gut vertragen. Thymolcarbonat liefert die Chemische Fabrik von Heyden in Radebeul bei Dresden [1]).

Nitroso-Thymol, jene Verbindung, die entweder durch Einwirkung von salpetriger Säure auf Thymol oder durch Einwirkung von Hydroxylaminchlorhydrat auf Thymochinon gewonnen wird, haben E. Kremers und W. Brandel [2]) erneuten Studien unterworfen. Je nach der Darstellungsweise verläuft die Reaction nach folgenden Gleichungen:

$$C_{10}H_{13}OH + HNO_2 = C_{10}H_{12}(NO)OH + H_2O,$$

$$C_{10}H_{12}O_2 + H_2NOHHCl = C_{10}H_{12}(NO)OH + HCl + H_2O.$$

Die Verfasser bedienten sich der ersteren Reaction, die nach der Methode von Schiff die beste Ausbeute lieferte. Thymol wurde in verdünnter Kalilauge gelöst, mit einer Kaliumnitritlösung gemischt und verdünnte Schwefelsäure zugegeben. Der ausgeschiedene gelbe Krystallbrei wurde mechanisch gereinigt und getrocknet, aus Benzol umkrystallisirt, dann aus alkoholischer Lösung mit Wasser gefällt und schliesslich nochmals aus Chloroform umkrystallisirt. Das Nitrosothymol wurde so in feinen Nadeln erhalten, deren Schmelzpunkt genau nicht bestimmt werden konnte, weil sie sich bereits bei dem von Schiff und Anderen angegebenen Schmelzpunkt 155 bis 156° theilweise zersetzen. Es löst sich nicht in kaltem, nur wenig in kochendem Wasser, leicht dagegen in Alkohol, Aether, Chloroform und Benzol. In Alkalien ist es mit rother Farbe löslich. Auch in concentrirter Schwefelsäure ist es löslich, fällt aber nach dem Verdünnen mit Wasser wieder aus. Ueber die chemische Constitution des sogen. Nitroso-Thymols geben die Meinungen noch aus einander. Es ist auch den Verfassern dieser Studie bisher nicht gelungen, eine bestimmte Formel endgültig aufzustellen. Je nach der Darstellungsweise scheint das Präparat verschieden gestaltet zu sein. Vielleicht bildet sich z. B. bei der Einwirkung von salpetriger Säure auf Thymol zunächst ein wirkliches Nitrosoproduct, vorausgesetzt, dass die geeigneten Lösungsmittel in Anwendung gebracht werden. Doch erscheint dieses Präparat sehr unbeständig und verwandelt sich voraussichtlich bald entweder in das entsprechende Oxim oder auch in ein Bisnitrosoderivat. Die Angelegenheit ist noch nicht aufgeklärt.

Zur Unterscheidung gewisser isomerer Allyl- und Propenylphenole erhält man nach Chapman [3]) charakteristische Farbenreactionen durch Zusatz von geschmolzenem Zinkchlorid oder einem Tropfen concentrirter Schwefelsäure. *Eugenol.* Schwefel-

---

1) Pharm. Ztg. 1901, 316.
2) Pharm. Archives 1901, No. 6; d. Pharm. Ztg. 1901, 809.
3) Chem. Ztg. 1900, Rep. 376.

säure: Erst braun, rasch purpurn werdend, schliesslich weinroth. Zinkchlorid: Blassgelb, verschwindet beim Stehen. — *Isoeugenol.* Schwefelsäure: Rosenroth, rasch hellbraun werdend. Zinkchlorid: Deutlich rosenrothe Färbung. — *Safrol.* Schwefelsäure: Glänzend smaragdgrüne Farbe, welche bräunlichgrün, schliesslich braun wird. Zinkchlorid: Blassblau, blasst beim Stehen ab und wird hellbraun. — *Isosafrol.* Schwefelsäure: Schwache vergängliche Rosafärbung, welche beim Stehen röthlich wird. Zinkchlorid: Rosafärbung, wird schliesslich braun. — *Estrogol.* Schwefelsäure: Purpurfarben, wird indigoblau, dann bläulichpurpur. Zinkchlorid: Blauviolette bis indigoblaue Färbung, welche tief malvenfarben, schliesslich braun wird. — *Anethol.* Schwefelsäure: Zuerst keine Färbung: Nach kurzer Zeit schwache Gelbfärbung. Zinkchlorid: Allmählich auftretende Gelbfärbung, die schliesslich ziegelroth wird.

Eine aus Frankreich stammende *Methode zur Kresolbestimmung* beschrieben F. Russig und G. Fortmann[1]). 50 g Kresol werden in einem Erlenmeyer'schen Kölbchen abgewogen und mit 125 g Schwefelsäure von 66° Bé 1 bis 2 Stunden stehen gelassen. Dann erwärmt man in einer tubulirten Glasretorte von 1 Liter Inhalt, deren Destillationsrohr unter Einschaltung einer Waschflasche mit einem gut ziehenden Abzug verbunden wird, 400 g Salpetersäure von 40° Bé auf dem Sandbade bis 60°, entfernt die Flamme, setzt in den Tubus durch einen Gummistopfen einen cylindrisch geformten Tropftrichter ein, der so weit sein muss, dass man das Kölbchen mit Inhalt rasch in denselben hineinstülpen kann, und lässt die Sulfosäure tropfenweise in die heisse Salpetersäure einfliessen, wozu man $1^1/_2$ bis 2 Stunden brauchen soll. 20 Minuten nach beendetem Zusatz giesst man den Retorteninhalt in eine Porzellanschaale mit 200 cc Wasser, spült die Retorte mit 200 cc Wasser nach, lässt bis zum nächsten Tage stehen, zerdrückt dann den Kuchen, saugt ihn auf einem gehärteten Filter unter Waschen mit 200 cc Wasser scharf ab, trocknet bei 95—100° und wägt. 50 g chemisch reines m-Kresol sollen auf diese Weise 87,8 g = 175,6 % Trinitrokresol liefern. — Bei Gegenwart von mehr als 10 % Phenol oder von viel Xylenolen ist diese Methode nicht anwendbar.

Im Magensaft unlösliche geschmacklose Resorcinderivate. Durch Einwirkung von 2 Mol. Resorcin auf 1 Mol. Halogenmethylsalicylaldehyd erhält man ein Präparat, welches wegen seiner adstringirenden und antiseptischen Eigenschaften als äusseres Antisepticum verwendet wird. Einer inneren Anwendung steht jedoch der überaus schlechte, zusammenziehende Geschmack entgegen. Versuche haben nun ergeben, dass sich dieser Mangel ohne Aufhebung der erwähnten werthvollen Eigenschaften dadurch beseitigen lässt, dass man das Präparat durch Einwirkung acidylirender Agenzien, wie Essigsäureanhydrid, Acetylchlorid, Pro-

1) Ztschr. f. angew. Chem. 1901, 157; d. Pharm. Ztg. 1901, 518.

pionylchlorid etc. acidylirt. Das Product ist geschmacklos und im Magensaft unlöslich; es wird erst im Darme gespalten. D. R.-P. 123099. Farbenfabr. vorm. Friedr. Bayer & Co., Elberfeld.

Dimethylhydroresorcin, ein neues Reagens auf Aldehyde. Die Hydroresorcine reagiren nach Angabe von D. Vorländer leicht mit den Aldehyden ohne Condensationsmittel, indem 2 Moleküle Hydroresorcin sich mit 1 Molekül Aldehyd unter Wasserabspaltung vereinigen. Vorzüglich eignen sich dieselben zur Identificirung von aliphatischen Aldehyden. Das Dimethylhydroresorcin empfiehlt E. Erdmann [1]) vor Allem besonders wegen der Schwerlöslichkeit und Krystallisationsfähigkeit der entstehenden Condensationsproducte. Ketone reagiren in wässeriger Lösung nicht mit demselben. Der Formaldehyd lässt sich z. B. aus sehr verdünnter neutraler oder schwach saurer Lösung mit einer wässerigen Lösung von Dimethylhydroresorcin als Methylen- bis Dimethylhydroresorcin ausfällen und durch seinen Schmelzpunkt und die Analyse identificiren. Entsprechende Verbindungen liefern die höheren Aldehyde. Werden diese Condensationsproducte mit wasserentziehenden Mitteln, z. B. Essigsäureanhydrid, am Rückflusskühler gekocht, so gehen sie in ebenfalls krystallisirende Anhydride über.

Tabelle einiger Schmelzpunkte:

Verbindung von Dimethylhydroresorcin mit	direct	Anhydrid
Formaldehyd	187 bis 188°	171°
Acetaldehyd	139 bis 140°	174°
Oenanthol	—	112°
Furfurol	158 bis 160°	—
Benzaldehyd	193°	200°
Zimmtaldehyd	—	125 bis 126°
Vanillin	—	223°

Raymond Delange [2]) hat das *Propylbrenzkatechin* auf zwei verschiedenen Wegen gewonnen, indem er 1. vom Eugenol und 2. vom Safrol ausging. Der neue Körper ist krystallinisch, von weisser Farbe, färbt sich aber bald rothbraun beim Aufbewahren; er besitzt einen schwachen, nicht unangenehmen Geruch. In Wasser ist das Propylbrenzkatechin wenig löslich, hingegen löst es sich leicht in den meisten organischen Lösungsmitteln, wie Alkohol, Aether, Chloroform, Benzol, Toluol, Methylalkohol, Aceton. Aus warmem Ligroïn wird es in kleinen, weissen Krystallen gewonnen, welche bei 60° C. schmelzen. In wässeriger Lösung giebt es mit Eisenchlorid eine blaugrüne Färbung, welche auf Zusatz von Natriumcarbonat in weinroth übergeht. Ammoniakalische Silberlösung wird schon bei gewöhnlicher Temperatur sofort durch Propylbrenzkatechin reducirt.

1) Ztschr. f. angew. Chem. 1901, 938.
2) Journ. de Pharm. et de Chim. 1900, 264.

Ueberführung der aus Guajakol bezw. Kreosot und Formaldehyd bei Gegenwart von Säuren darstellbaren Condensationsproducte in zart pulverförmige Substanzen. D. R.-P. 120558 von L. Spiegel in Berlin. Die genannten Condensationsproducte werden in Eisessig oder anderen Acetylirungsmitteln unter Erwärmen gelöst und die Lösungen durch Wasser gefällt. Beispielsweise werden 10 kg Guajakol, 8 kg 40 %ig. Lösung von Formaldehyd und 2 Liter Salzsäure von 1,124 spec. Gewicht bei Wasserbadtemperatur ½—1 Stunde erwärmt. Dann wird die Flüssigkeit von der beim Abkühlen erstarrenden Masse abgegossen und die Masse, die auch beim Erkalten halbfest und zähe bleibt, wiederholt mit Wasser gewaschen, dann in Eisessig unter Erwärmen gelöst und die Lösung unter Umrühren in viel Wasser gegossen. Der entstehende weisse, flockige Niederschlag wird abfiltrirt, mit Wasser bis zum Verschwinden der sauren Reaction gewaschen und getrocknet. Die erhaltenen Pulver eignen sich zur Wundbehandlung.

Darstellung von Aethoxyisoeugenol. D. R.-P. No. 122701 von Caesar Pomeranz in Wien. Zur Darstellung von Aethoxyisoeugenol (Propenylbrenzkatechinäthoxymethyläther)

$$C_6H_3(CH:CH.CH_3):(OCH_2OC_2H_4):OH = 1:3:4$$

erhitzt man Safrol mit alkoholischem Kali unter Druck auf etwa 150°. Hierbei wird mit der Umlagerung des Safrols in i-Safrol gleichzeitig die Anlagerung von Aethylalkohol bewirkt. Das Aethoxyisoeugenol soll zu medicinischen Zwecken, ferner als Ausgangsmaterial zur Herstellung von Riechstoffen u. s. w. Verwendung finden.

Die Pyrogalloldisulfosäure erhält man nach M. Delage[1]), wenn rauchende Schwefelsäure auf Pyrogallol einwirkt. Sie entspricht der Zusammensetzung $C_6H(OH)_3(SO_3H)_2 + 4H_2O$ und krystallisirt in ziemlich voluminösen, kaum violett gefärbten, durchsichtigen, länglichen Prismen. Die reine, von Schwefelsäure befreite Säure ist noch ziemlich stark hygroskopisch und leicht löslich in Wasser. Das Baryumsalz krystallisirt mit ½ Mol. H_2O, das Calciumsalz mit 4 Mol. H_2O.

Darstellung von Lenigallol. 200 Theile Pyrogallol werden mit 500 Theilen Essigsäureanhydrid und 1 Theile concentrirter Schwefelsäure zusammengebracht, wobei unter lebhafter Wärmeentwickelung Lösung stattfindet. Innerhalb kurzer Zeit beginnt die Abscheidung des Triacetats in Krystallen. Nach vollzogener Einwirkung wird die Masse mit Wasser versetzt. Nach Entfernung der Lauge und Auswaschen mit Wasser hinterbleibt das Pyrogalloltriacetat als weisses Krystallmehl. An Stelle von Schwefelsäure kann auch wässerige Salzsäure und wässerige Phosphorsäure als Condensationsmittel verwendet werden. D. R.-P. 124408, Dr. L. Lederer, Sulzbach.

Ueber das Eugenol, Safrol und Propylbrenzkatechin; von

1) Chem. Ztg. 1901, No. 20.

Raymond Delange[1]). Es erscheint möglich, das Eugenol $CH_2:CH.CH_2.C_6H_3(OCH_3)(OH)$ durch einfache Demethylirung in das bis jetzt noch unbekannte Allylbrenzkatechin zu verwandeln, doch wird bei der Einwirkung von HBr bei 100° gleichzeitig die Seitenkette angegriffen. Verfasser hat daher zunächst das Propylbrenzkatechin dargestellt, dessen gesättigte Seitenkette gegen methylabspaltende Mittel beständig ist. Die Darstellung gelang auf zweierlei Weise, indem Verfasser entweder vom Eugenol oder vom Safrol ausging. — Nach dem ersteren Verfahren wurde das Eugenol zunächst methylirt, wodurch es in das Allylveratrol $CH_2:CH.CH_2:C_6H_3(OCH_3)_2$ überging. Dieses wurde durch siedendes, alkoholisches Kali in das Propenylveratol $CH_3.CH:CH.C_6H_3(OCH_3)_2$ verwandelt, welches seinerseits durch nascirenden Wasserstoff (Natrium und Alkohol) zu Propylveratrol $CH_3.CH_2.CH_2.C_6H_3(OCH_3)_2$ reducirt wurde. Indem Verfasser schliesslich die beiden Methylgruppen der letztgenannten Verbindung durch HJ abspaltete, erhielt er das Propylbrenzkatechin $CH_3.CH_2.CH_2.C_6H_3(OH)_2$, welches unter 30 mm Druck zwischen 175 und 180° siedet und sich aus Ligroïn in weissen Krystallen vom Schmelzpunkt 60° abscheidet. Vom Safrol $CH_2:CH.CH_2.C_6H_3<^O_O>CH_2$ ausgehend, wurde dieses zunächst durch alkoholisches Kali in Isosafrol $CH_3.CH:CH.C_6H_3<^O_O>CH_2$ und dieses durch Natrium und Alkohol in Propylmethylenbrenzkatechin $CH_3.CH_2.CH_2.C_6H_3<^O_O>CH_2$ verwandelt. Letzteres wurde mit Phosphorpentachlorid behandelt und das unbeständige Chlorirungsproduct durch Wasser zersetzt. Das Propylbrenzkatechin, frisch dargestellt weiss, färbt sich mit der Zeit rothbraun; besitzt einen schwachen, angenehmen Geruch, löst sich wenig in Wasser, sehr leicht dagegen in den meisten organischen Lösungsmitteln. In seiner wässerigen Lösung entsteht durch $FeCl_3$ eine blaugrüne, durch Soda in weinroth übergehende Färbung. Ammoniakalische Silbernitratlösung wird bereits in der Kälte sofort reducirt.

Ueber die *Wirkung des Jods und gelben Quecksilberoxyds auf Styrol und Safrol;* von J. Bougault[2]). Seine Untersuchungen über die Oxydation des Anethols, Isosafrols etc. fortsetzend, hat Verf. die Einwirkung von Jod und gelbem HgO auf alkoholische Lösungen von Styrol und Safrol studirt. — 7 g Styrol wurden in 35 cc 95 %igen Alkohols gelöst, 15 g HgO und nach und nach 17 g Jod hinzugefügt. Im Gegensatz zum Anethol wird hier nur die Hälfte des Jods in HgJ_2 verwandelt, die andere Hälfte wird durch das Styrol fixirt. Durch Ausfällen mit ca. 150 cc Wasser, welches 10 g Jodkalium und etwas Natriumbisulfit enthielt, wurde ein farbloses, stark lichtbrechendes Oel abgeschieden, welches nicht ohne Zersetzung destillirte und infolge dessen schwer zu

1) Compt. rend. 130, 659. 2) ebenda 131, 528.

reinigen war. Wahrscheinlich besitzt dieses Oel die Zusammensetzung $C_6H_5 . CHJ . CH_2OH$, ist also ein Additionsproduct von Styrol und unterjodiger Säure. Zur Darstellung des Aldehyds löst man diese Verbindung in der 5- bis 6fachen Menge Aether und schüttelt diese Lösung mit einer conc. Silbernitratlösung. Der entstandene Aldehyd bleibt im Aether gelöst und wird durch seine Bisulfitverbindung gereinigt. Er liefert bei der Einwirkung von alkalischem Silberoxyd Phenylessigsäure. Der Uebergang des Styrols in diese Säure erfolgt im Sinne folgender Gleichungen:

$$2C_8H_8 + HgO + 2J_2 + H_2O = HgJ_2 + 2(C_8H_8 . JOH)$$

$$C_8H_8JOH + AgNO_3 = AgJ + HNO_3 + C_8H_8O \text{ (Phenylacetaldehyd)}$$

$$C_8H_8O + O = C_8H_8O_2 \text{ (Phenylessigsäure).}$$

Aus dem Safrol hoffte Verfasser durch die gleiche Reaction den Aldehyd $CH_2O_2 . C_6H_3 . CH_2 . CH_2 . CHO$ zu erhalten. Durch die Einwirkung von Jod und HgO entstand zwar das Additionsproduct der unterjodigen Säure, doch lieferte die darauffolgende Einwirkung von Silbernitrat keinen Aldehyd.

c. Aldehyde, Ketone, Säuren und zugehörige Verbindungen.

Darstellung von Vanillin aus Protokatechualdehyd. 14,2 kg Protokatechualdehyd werden in concentrirter Sodalösung gelöst und 12,6 kg Dimethylsulfat unter kräftigem Rühren zugesetzt. Nach einiger Zeit beginnt die Umsetzung, die nach mehrstündigem Erwärmen im Wasserbade beendet ist. Man säuert an, zieht mit Aether aus, dampft letzteren ab und zieht den Rückstand mit Chloroform aus, wobei das Vanillin in Lösung geht und durch Umkrystallisiren leicht gereinigt werden kann. Geringe Mengen von unangegriffenem Protokatechualdehyd bleiben zurück und können wieder in den Process zurückgeführt werden. D. R.-P. 122851. Dr. R. Sommer, Wien.

F. Lehmann [1]) berichtete über die *Condensation von Benzaldehydcyanhydrin mit Urethan.* Erhitzt man molekulare Mengen von Urethan und Benzaldehydcyanhydrin längere Zeit auf dem Wasserbade, so entweicht Blausäure. Es entsteht Benzylidendiurethan, während die Hälfte des angewandten Nitrils nicht an der Reaction theilnimmt: $C_6H_5 . CH(OH) . CN + 2NH_2 . CO_2C_2H_5 = C_6H_5 . CH(NH . CO_2C_2H_5)_2 + HCN + H_2O$. Fügt man jedoch dem Reactionsgemisch die für ein Molekül berechnete Menge wasserfreies Chlorzink hinzu, so entsteht das Nitril der Phenylurethanoessigsäure oder das Urethanobenzylcyanid: $C_6H_5 . CH(OH) . CN + NH_2 . CO_2C_2H_5 = C_6H_5 . CH(CN) . NH . CO_2C_2H_5 + H_2O$. Das Nitril lässt sich durch kalte rauchende Salzsäure glatt in das Amid überführen.

Lygosin. Unter dem Namen „Lygosin" hat Fabinji das

1) Ber. d. D. chem. Ges. 1901, 366.

Diorthocumarketon in die Therapie eingeführt. Das Natrium lygosinatum wird als ein rubinrothes, in Wasser leicht lösliches Salz beschrieben, während das Chininum lygosinatum ein amorphes, orangegelbes Pulver vorstellt, das sich in Wasser wenig, in Alkohol dagegen bis zu 15 % und in heissem Oel bis zu 5 % leicht löst. Die Natriumverbindung ist von A. Aujezki einer pharmakologischen Prüfung unterzogen worden, wobei sich ergab, dass das Präparat bei gesunden wie bei durch Hundswuthimpfung fiebernden Kaninchen die Körpertemperatur herabzudrücken vermag. Bacterientödtende Wirkung besitzt das Natriumlygosinat zwar nicht, doch kommen den Lösungen von 1 : 10000—20000 deutlich entwicklungshemmende Eigenschaften zu. I. Filep schreibt dem Chininlygosinat eine bactericide Wirkung zu und empfiehlt das Mittel bei der Wundbehandlung in Form von Gaze, Salben und Streupulver klinisch zu prüfen. Das Chininlygosinat bietet für die Herstellung von Verbandstoffen einen besonderen Vortheil dadurch, dass jeglicher Verbandstoff mit dem Mittel ohne ein sonstiges Vehikel tadellos imprägnirt werden kann, ohne dass sich das Lygosinat auch nur im Geringsten verflüchtigt [1]).

Ueber Persäuren und Peroxydsäuren zweibasischer organischer Säuren berichteten A. Bayer und Villiger [2]). Schüttelt man Phthalsäureanhydrid mit einer alkalischen Hydroperoxydlösung, so entstehen die Salze der Phthalmonopersäure und der Peroxydphthalsäure. Letzteres ist bedeutend schwerer löslich und wird durch Säuren ausgefällt, erstere wird dann aus dem Filtrate ausgeäthert. Phthalmonopersäure $C_6H_4<\begin{matrix}CO.O.OH\\COOH\end{matrix}$ ist in Wasser, Aether, Alkohol leicht löslich. Beim Kochen mit Wasser wird sie in Phthalsäure und Hydroperoxyd gespalten. — Peroxydphthalsäure $C_6H_4<\begin{matrix}CO.O.O.CO\\CO_2HHO_2C\end{matrix}>C_6H_4$ ist in allen Lösungsmitteln sehr schwer löslich. Sie schmilzt bei 156° unter Gasentwickelung und verpufft beim Ueberhitzen. In alkalischer Lösung wird sie schon nach ganz kurzer Zeit in Phthalsäure und Phthalmonopersäure gespalten.

Die Prüfung der Benzoësäure auf Chlor nach dem Verfahren des D. A.-B. IV sowohl als auch nach dem von Raikow und Süss empfohlenen Verfahren erscheint nach Versuchen, die A. Bonnema [3]) angestellt hat, ziemlich werthlos, denn er fand in Harzbenzoësäure wie in Toluolbenzoësäure immer eine geringe Chlorreaction.

Nachweis von Zimmtsäure in Benzoësäure; von A. Jorissen. Es ist bekannt, das Uransalze auf gewisse organische Verbindungen (z. B. Oxalsäure) unter Einwirkung des Sonnenlichtes zersetzend einwirken. Auch auf Zimmtsäure wirken Uransalze (das Nitrat oder Acetat) im Sonnenlicht derartig ein, dass die Säure in Benz-

1) E. Merck's Bericht über 1900. 2) Ber. d. D. chem. Ges. 1901, 34, 762. 3) Pharm. Weekbl. 1901, No. 45.

aldehyd übergeführt wird. Diese Thatsache lässt sich zur Prüfung der Benzoësäure auf Zimmtsäure verwerthen, wenn man in folgender Weise verfährt: In einer wässerigen 5 %igen Uranacetatlösung suspendirt man einige Decigramme der fraglichen Benzoësäure, bringt die Mischung in ein Kölbchen und setzt dasselbe — wohl verschlossen — den directen Sonnenstrahlen aus. Ist Zimmtsäure in grösseren Mengen vorhanden, so macht sich schon nach einigen Minuten der eigenthümliche Geruch des Benzaldehyds bemerkbar, gleichzeitig bildet sich ein brauner Niederschlag (Uranoxydul?). Handelt es sich um den Nachweis sehr geringer Mengen Zimmtsäure, so erhitzt man etwa 1,0 g der Benzoësäure mit 10 cc Wasser zum Sieden, lässt erkalten und filtrirt, bringt das Filtrat mit 4 cc einer 5 %igen Uranacetatlösung in ein Glaskölbchen und setzt dasselbe den directen Sonnenstrahlen aus. Nach einiger Zeit lässt sich die Bildung von Benzaldehyd durch den Geruch wahrnehmen. Auf diese Weise kann man ein Gehalt von 1 % Zimmtsäure in Benzoësäure noch leicht nachweisen. Indessen dürfte es sich empfehlen, ausserdem die bekannte Reaction mit Kaliumpermanganat auszuführen [1]).

Borbenzoësäure, $HOOC.C_6H_4.B(OH_2)_2$ lässt sich nach E. Richter [2]) leicht und mit sehr guter Ausbeute durch Oxydation der Tolylborsäure in alkalischer Lösung vermittelst übermangansauren Kaliums erhalten. Diese p-Borbenzoësäure bildet weisse, glänzende, das Licht stark brechende Nadeln, schmilzt bei 225° und färbt die Flamme des Bunsenbrenners, wie alle hierher gehörigen Verbindungen, grün. Sie ist leicht löslich in heissem Wasser und in Alkohol, schwerer in kaltem Wasser, in Aether und in Benzol. Beim Erhitzen bildet dieselbe kein Anhydrid; sie verliert wohl bei 125° an Gewicht, aber nur indem sie sich als solche verflüchtigt, ohne Abgabe von Wasser. Beim raschen Erhitzen zerfällt die Borbenzoësäure gradeauf in Benzoësäure und Metaborsäure (bezw. Borsäureanhydrid und Wasser):

$$C_6H_4<\begin{matrix}COOH\\B(OH)_2\end{matrix} = C_6H_5COOH + BO.OH.$$

Ueber die *Oxydation der Hippursäure zu Harnstoff* berichtete Ad. Jolles [3]). Hippursäure zerfällt beim Kochen mit Säuren bekanntlich in Glykokoll und Benzoësäure. Wird aber die Zerlegung der Hippursäure unter gleichzeitiger Oxydation vorgenommen, indem man die Hippursäure mit verdünnter Schwefelsäure kocht und tropfenweise Permanganatlösung zusetzt, so wird das Glykokoll im Augenblicke seiner Bildung gleich oxydirt, und das Product seiner Oxydation ist Harnstoff. Die Reaction verläuft unter geeigneten Bedingungen quantitativ. Den Verlauf der Reaction vermag der Verf. vorläufig noch nicht zu erklären.

Die Darstellung von Saccharin erfolgt nach einem englischen Patent von E. Gfeller in Bern folgendermaassen: Das Verfahren

---

1) Apoth. Ztg. 1901, 6. 2) Liebig's Annalen 315, 1.
3) Ber. d. D. chem. Ges. 1900, 2834.

besteht in der Umwandlung von o-Sulfamidobenzoësäure in Saccharin, indem erstere in Lösung in Aethyl- oder Methylalkohol oder einem anderen Lösungsmittel mit getrocknetem und gepulverten Natriumbisulfat oder -pyrosulfat auf dem Wasserbade mehrere Stunden im vertikalen Destillationsgefäss erhitzt wird. Die resultirende Flüssigkeit wird von dem erzeugten Natriumsulfat und von etwa unzersetztem Bisulfat oder Pyrosulfat abfiltrirt und dann mit Natriumcarbonat neutralisirt, um die freie Schwefelsäure in Natriumsulfat umzuwandeln, welch' letzteres gleichfalls abfiltrirt wird; der Alkohol wird nun abdestillirt. Der Rückstand besteht aus einem Gemisch von Saccharin und seinem Aethylester. Dieser wird mit Wasser und Aetznatron gemischt, wodurch der Ester verseift wird, und dann angesäuert, um das Saccharin auszufällen. Die Ausbeute beträgt über 95 % der theoretisch berechneten [1]).

Darstellung von aromatischen Sulfonsäureamiden und von Saccharin. D. R.-P. No. 122567 von Baseler chemische Fabrik in Basel. Man erhält aus den aromatischen Sulfinsäuren direct die entsprechenden Sulfonsäureamide, wenn man durch ammoniakalische Lösungen der Sulfinsäuren Chlor leitet. Diese Sulfonsäureamiddarstellung wird am besten in etwa 38—40° warmen verdünnten alkoholischen Lösungen ausgeführt; hierbei werden bei genügender Menge Ammoniak die aus den o-Sulfinbenzoësäureestern entstehenden Amide direct in das Ammoniumsalz des Saccharins übergeführt, so dass man aus den o-Sulfinbenzoësäureestern in einer Operation direct Saccharin erhält.

Darstellung von Saccharinderivaten. Organische Derivate des Saccharins oder der o-Anhydrosulfaminbenzoësäure, welche sich zur Verwendung als Antiseptica und Antifermente eignen, werden nach folgenden Verfahren dargestellt, nämlich: 1. Das Baryumsalz des Saccharins und das Sulfat einer organischen Base, z. B. des Monomethylanilins oder des Codeïns, werden in wässeriger Lösung in solchen Mengen mit einander vermischt, dass die filtrirte Flüssigkeit mit Baryumchlorid oder Natriumsulfat keinen Niederschlag giebt, worauf man das Filtrat sorgfältig eindampft. 2. Ein sehr lösliches Saccharinsalz, wie das Ammoniumsalz, lässt man durch doppelte Umsetzung mit dem Sulfat einer organischen Base, z. B. des Hydrazins, reagiren, wodurch das gewünschte Salz beim Abkühlen in Krystallen erhalten wird. 3. Saccharin und eine organische Base, z. B. Pyridin, werden in einem passenden organischen Lösungsmittel gelöst, aus welchem das Product auskrystallisirt. 4. Organische Basen (ausser Alkaloïden) und Saccharin werden in heissem Wasser oder anderen Lösungsmitteln gelöst, und das Product erhält man in krystallinischer Form beim Abkühlen. — Nach diesen Verfahren werden Verbindungen aus Saccharin mit Antipyrin, Pyramidon, Orthoform, Amidoantipyrin, Pyridin, Phenetidin, Anisidin, Piperazin, Hydrazin, Chinolin.

---

1) Chem. Ztg. 1901, No. 67.

Strychnin und Coffeïn dargestellt. Engl. Pat. 25151. A. u. L. Lumière, Lyon[1]).

Ein neues Verfahren zur Darstellung von Saccharin ist der Chemischen Fabrik vorm. Sandoz in Basel patentirt worden (D. R.P. No. 113720). Während das Toluolsulfamid in alkalischer Lösung durch Permanganat glatt zu o-Sulfamidobenzoësäure oxydirt werden kann, war ein Verfahren zur Ueberführung der letzteren in Saccharin nicht bekannt. Die genannte Firma hat nun gefunden, dass diese Umwandlung nahezu quantitativ erfolgt bei Behandlung der Säure oder ihrer Salze mit Chlorsulfonsäure, schwacher, rauchender Schwefelsäure, Schwefelsäuremonohydrat oder concentrirter Schwefelsäure. Auf diese Weise soll Saccharin billiger als seither darstellbar sein.

Der neue Süssstoff Sucramin ist nach Ehrlich[2]) das Ammoniumsalz des Fahlberg'schen Saccharins $C_6H_4<{CO \atop SO_2}>NHNH_3$ und kann demgemäss in gleicher Weise wie dieses bestimmt werden. Es bildet glänzende, farblose Krystalle, schmilzt unter Abspaltung des Ammoniaks, wie Saccharin, bei 220° C. Es ist sehr leicht in Wasser löslich und schmeckt ungefähr 700 mal süsser als reine Raffinade.

Die letztere Angabe kann nach einer Mittheilung von v. Heyden[3]) nicht zutreffen, da die Süssigkeit des Sucramins nicht grösser ist und auch nicht grösser sein kann als der darin enthaltenen Menge Saccharin entspricht und deshalb geringer sein muss als die des reinen Saccharins.

Prüfung des Saccharins auf Para-Sulfaminbenzoësäure. Bequemer als nach der Methode von Hefelmann, welcher die quantitative Stickstoffbestimmung zu Grunde legt, lässt sich nach Angaben von Glücksmann[4]) das Saccharin auf titrimetrischem Wege auf die Gegenwart von Parasäure prüfen. Von der Thatsache ausgehend, dass sowohl das Saccharin als auch die Parasäure, obgleich sie verschiedene Molekulargewichte haben (nämlich 183 resp. 201), durch Alkalien in das Sulfaminalkalibenzoat von gleichem Molekulargewicht übergeführt werden, lässt sich unter der Voraussetzung, dass die Handelssaccharine wesentlich nur Gemenge dieser beiden erwähnten Stoffe darstellen, das Princip dieser Methode rechtfertigen. 1 g Saccharin benöthigt zur Neutralisation 54,6 cc, 1 g Parasäure 49,7 cc der $^1/_{10}$-Normal-acidimetrischen Lösung. Aus der Anzahl der verbrauchten Cubikcentimeter (= c) der $^1/_{10}$-Normallösung, die bei Gemengen selbstredend (für je 1 g) innerhalb der beiden angeführten Zahlen liegen muss, lässt sich nach der Formel:

$$p = \frac{2,01c - 100G}{0,0018c}$$

1) Chem. Ztg. 1901, 387. 2) Chem. Ztg. 1901, Rep. 240.
3) Pharm. Centralh. 1901, 665.
4) Pharm. Post 1901, No. 18; d. Pharm. Ztg. 1901, 461.

der Procentgehalt (p) an Saccharin berechnen, wobei G das absolute Gewicht des titrirten Saccharins bedeutet. Zweckmässig wird man als G: 3—5 g Saccharin zu nehmen haben. Der Versuch ist so auszuführen, dass das Saccharin (das aschenfrei und trocken sein muss) in circa der 30fachen Menge neutralen reinen Alkohols gelöst und auf Zusatz von Phenolphtaleïn als Indicator austitrirt wird.

Titration von Salicylsäure, Salicylaten und Phenol. Wenn man überschüssiges Brom auf eine Lösung von Salicylsäure oder einem neutralen Salicylate einwirken lässt, so bildet sich, wie F. Telle beobachtet hat, immer nur ein Bromsubstitutionsproduct, nämlich die Dibromsalicylsäure: $C_6H_2Br_2.OH.COOH$. Auf je ein Molekül Salicylsäure (138) kommen dabei immer 4 Atome (320) Brom nach folgender Gleichung:

$$C_6H_4.OH.COOH + 4Br = C_6H_2Br_2OHCOOH + 2HBr.$$

Nach der Menge des absorbirten Broms lässt sich also die Menge der vorhanden gewesenen Salicylsäure genau berechnen. Da die sonst zur Bestimmung des Broms gebräuchlichen Methoden sich für den vorliegenden Zweck nicht eigneten, arbeitete Verf. ein neues Verfahren aus. Er stellte sich eine Natriumhypochloritlösung mit etwa 0,35 % activem Chlor dar, indem 35 cc des käuflichen Liquor Natri hypochlorosi mit destillirtem Wasser zu einem Liter ergänzt wurden. Diese Lösung wird nach dem Gay-Lussacschen Verfahren oder mit einer Lösung von genau 4,95 g Arsenigsäureanhydrid im Liter (= 8 g Br oder 3,45 g Salicylsäure) eingestellt und behält ihren Titer unverändert einen Monat lang. — Zur Bestimmung der Salicylsäure löst man 1 g der zu prüfenden Säure in 2 cc Natronlauge und etwa 50 cc Wasser, füllt auf 500 cc auf und pipettirt von der so erhaltenen Lösung 25 cc (= 0,05 Substanz) ab. Hierzu giebt man 5 cc einer 10 %igen Bromkaliumlösung und 10—15 Tropfen Salzsäure (zuviel HCl verlangsamt die Bromabsorption). Dann giebt man aus einer Bürette unter stetem Umrühren tropfenweise die titrirte Hypochloritlösung zu. Das hierdurch frei gemachte Brom bildet sofort Dibromsalicylsäure, die sich als feiner Niederschlag zu Boden setzt. Man fährt mit dem Zusatz von Hypochlorit fort, bis die Flüssigkeit nach dem Absetzen des Niederschlags schwach gelb gefärbt erscheint. Um ganz sicher zu gehen, fügt man 5 cc Chloroform und ebensoviel Alkohol hinzu und agitirt dann tüchtig. Die Dibromsalicylsäure löst sich dabei im Chloroform. Lässt man dieses sich sammeln, so ist dann ein eventueller Bromüberschuss umso leichter in der Flüssigkeit zu erkennen. Nach der Menge des zugesetzten Hypochlorits ist dann auf Grund der oben genannten Zahlen das absorbirte Brom und die vorhanden gewesene Salicylsäure zu berechnen. Natr. salicylic., Lithium salicylic. und Magnes. salicylic. werden zu je 1 g in 500 cc Wasser gelöst und dann titrirt wie reine Salicylsäure. Von Bismutum salicylic. reibt man 1 g mit 25—30 g Wasser an, fügt 3 cc concentrirte Natronlauge zu und kocht 10 Minuten lang.

Nach dem Erkalten füllt man zu 250 cc auf und prüft dann 25 cc (= 0,1 g Substanz) in der angegebenen Weise. Zur Prüfung dieses Salzes empfiehlt der Verf. sein Verfahren ganz besonders. Zur Bestimmung von Phenol, welches mit Brom ebenfalls immer nur das bekannte Tribromphenol bildet, verfährt man nach Telle in ganz analoger Weise. Je ein Molekül Phenol (94) absorbirt 6 Atome Brom (480). Will man Salol titriren, so entsprechen 10 Atome Brom einem Molekül Phenylsalicylat. Man giebt 0,25 g Salol in einen Messkolben, fügt 2 cc Natronlauge und etwa 20 cc Wasser zu und kocht einige Minuten. Nach dem Erkalten wird auf 100 cc aufgefüllt und in 10 cc der Lösung nach Zufügung von 5 cc 10 %iger Bromkaliumlösung und 15 Tropfen Salzsäure das Salol in der beschriebenen Weise mit Hypochlorit bestimmt [1]).

Ueber die Löslichkeit einiger Metalloxyde in salicylsaurem Natrium und Ammonium berichtete Wolff [2]). Die wässerigen Lösungen von salicylsaurem Natrium und Ammonium lösen die frischgefällten Hydroxyde des Eisens, Aluminiums und Kupfers. Aus der Natronlösung fällt nur das Eisen durch überschüssiges Alkali, aus der Ammoniumlösung keines der drei Metalloxyde. Beim Einleiten von Schwefelwasserstoff in die Eisen- und Aluminium-Ammoniumsalicylatlösung wird das Eisen vollständig als Sulfid gefällt, während das Aluminium in Lösung bleibt, und durch Eindampfen und Erhitzen auf höchstens 200° C. erhalten werden kann. Die alkalische Kupfer-Natriumsalicylatlösung verhält sich wie die bekannte Fehling'sche Lösung. Das salicylsaure Kupferoxydnatrium bildet moosgrüne Krystalle, welche an der Luft bald ihr Krystallwasser verlieren.

Ueber ein neues Wismuthsalicylat; von Paul Thibault [3]). 15 g krystallisirtes Wismuthnitrat versetzt man in salpetersaurer Lösung mit Kali- oder Natronlauge im Ueberschuss, führt das ausgeschiedene Wismuthhydroxyd durch Kochen der Mischung in krystallinisches Wismuthoxyd über, wäscht das letztere gut aus und erwärmt es mit 10 g Salicylsäure, die man in 200 cc Wasser suspendirt hat, so lange auf dem Wasserbade, bis unter dem Mikroskope die gelben, undurchsichtigen Nadeln von Wismuthoxyd nicht mehr sichtbar sind. Man giesst dann die Flüssigkeit noch heiss ab, wäscht den Rückstand zunächst mit kaltem Alkohol, dann mit Aether aus und trocknet. Nach diesem Verfahren erhält man ein schön krystallisirtes Wismuthsalicylat von der Formel $(C_7H_6O_3)_3Bi_2O_3$, welches von kaltem Wasser schwer, von heissem leichter zersetzt wird, bei Gegenwart von freier Salicylsäure aber durch Wasser keine Veränderung erleidet. Kalter Alkohol wirkt nicht auf das Präparat ein, hingegen giebt es an siedenden Alkohol Salicylsäure ab. Aether ist ohne Einwirkung

---

1) Journ. de Pharm. et Chim. 1901, No. 2; d. Pharm. Ztg. 1901, 169.
2) Chem. Ztg. 1901, Rep. 20.
3) Journ. Pharm. Chim. 1901, XIV, S. 22.

auf das Wismuthsalicylat. Bei fortgesetztem Erhitzen schmilzt das Präparat und entwickelt Phenol. Säuren scheiden daraus Salicylsäure ab unter Bildung der entsprechenden Wismuthsalze, Alkalien verbinden sich mit der Salicylsäure unter Abscheidung von Wismuthoxyd. Durch eine Temperatur von 100° erleidet dieses Wismuthsalicylat keine Veränderung.

Eisensalicylat oder Ferrinatriumsalicylat stellt man nach Angaben von J. Wolff[1]) am besten dar durch Auflösen von frischgefälltem Ferrihydroxyd in concentrirter, neutraler Natriumsalicylatlösung bis zur Sättigung. Es genügt, einige Augenblicke auf etwa 80° zu erwärmen; darauf filtrirt man die Flüssigkeit, die nun ein gutes, sehr empfindliches Reagens darstellt.

Ueber die Löslichkeit des salicylsauren Quecksilbers hat Larin[2]) Untersuchungen angestellt. Frisch bereitetes salicylsaures Quecksilber löst sich bei gewöhnlicher und auch bei höherer Temperatur in Carbonaten und Aetznatron fast garnicht, wird aber leicht dabei zersetzt. Ein Kochsalzzusatz löst das gebildete Quecksilberoxyd nur in der Lösung von Bicarbonaten auf. Alte Präparate werden von Bicarbonat mit Kochsalzzusatz nicht gelöst, Monocarbonat zersetzt das salicylsaure Quecksilber nicht. In Kochsalzlösung löst sich frisch bereitetes Präparat schon bei gewöhnlicher Temperatur sehr leicht. Eine 20 %ige Lösung in Kochsalz hält sich lange Zeit unzersetzt, in etwa 2 Monaten tritt Trübung ein. In Wasser ist salicylsaures Quecksilber fast unlöslich, ebenso in Chloroform. Von 95 %igem Alkohol sind 45 Th., von Aether 100 Th. zur Lösung nothwendig. Auf Eisenchlorid reagiren frische Präparate intensiver als alte; die Gegenwart von Kochsalz stört die Reaction nicht. Alte Präparate reagiren auf Lackmus stark sauer. In der Therapie können also nur höchstens einige Monate alte Präparate benutzt werden.

Zur Bestimmung des Quecksilbergehaltes im Hydrargyrum salicylatum nach der Vorschrift des D. A. B. IV. ist es nach E. Rupp[3]) nothwendig, das Quecksilber durch Schwefelwasserstoff aus heisser Lösung (Wasserbad) auszufällen, da bei gewöhnlicher Temperatur kein Sulfid ausfällt, sondern weisse bis gelblichweisse gallertartige Massen, welche als Zwischenproducte aufzufassen sind und welche im Wesentlichen nach der Formel $C_7H_5O_3HgSH$ zusammengesetzt sein dürften. Daneben fällt beim Versetzen der Chlornatrium enthaltenden Quecksilbersalicylatlösung mit Salzsäure noch ein Körper aus, welcher wahrscheinlich die Zusammensetzung $C_7H_5O_3HgCl$ besitzt. Rupp machte ausserdem noch die Beobachtung, dass das Ausfällen des Quecksilbersulfids schneller in neutraler als in saurer Lösung erfolgt.

Darstellung von Salicylsäureglycerinester. Man lässt auf Gemische von Salicylsäure und Glycerin Mineralsäuren einwirken, und zwar in einer der angewendeten Salicylsäuremenge höchstens

1) Ztschr. f. Unters. der Nahrungsmittel 1901, No. 4.
2) Chem. Ztg. 1901, Rep. 193. 3) Arch. d. Pharm. 1901, 114.

äquivalenten Menge. Z. B. werden 100 Gewichtstheile Salicylsäure, 300 Gewichtstheile Glycerin und 8 Gewichtstheile 60 %iger Schwefelsäure gemischt und anfänglich unter öfterem Umschütteln 30 Stunden auf dem Wasserbade erwärmt. Die klare erhaltene Lösung wird sodann mit ihrem doppelten Volumen Wasser vermischt und mit zerkleinerter Krystallsoda so lange unter Schütteln versetzt, bis eben deutliche alkalische Reaction bemerkbar wird. Die homogene klare Lösung wird dann weiter mit ihrem halben Volumen Wasser oder mehr verdünnt, wobei sie stark getrübt wird, und sodann viermal mit Aether ausgeschüttelt. Die ätherische Lösung schüttelt man einige Male mit wenig Wasser durch, trocknet sie mit ausgeglühtem Kochsalz und destillirt den Aether ab. Es hinterbleibt ein sirupdicker, farbloser Rückstand, der nach längerer Zeit krystallinisch erstarrt. Durch Umkrystallisiren aus Aether oder Benzol lässt sich das Product — Monosalicylsäureglycerinester — rein erhalten. Wendet man Salicylsäure im Ueberschuss an, so entstehen Gemische von Mono-, Di- ev. auch Trisalicylsäureglycerinester. Die Verbindungen sollen als geruchlose Antiseptica und Antirheumatica, auch äusserlich, an Stelle des intensiv riechenden Salicylsäuremethylesters Verwendung finden. D. R.-P. 126311. Dr. E. Täuber, Berlin.

Darstellung von Salicylglykolsäure. Man erhält die Salicylglykolsäure oder ihre Salze in guter Ausbeute, wenn man einen Salicylglykolsäureester der Verseifung mittelst Alkalien bei niederen Wärmegraden unterwirft. Im Besonderen verläuft diese Verseifung dann einheitlich und quantitativ, wenn eine Temperatur von 5 bis 10° nicht überschritten wird. Je wärmer die Reactionsmasse wird, um so reichlicher treten Salicylsäure und Glykolsäure als Nebenproducte auf, und erhitzt man die Masse gar bis zum Sieden, so entstehen diese Nebenproducte fast ausschliesslich. Beispielsweise lässt man 10 kg Salicylglykolsäureester unter Rühren in eine Mischung von 16 kg 25 %iger Natronlauge mit ebensoviel Eis einfliessen. Die klare Lösung giesst man unter Kühlung in 20 kg 20 %ige Salzsäure. Die zu einem dicken Brei erstarrte Masse wird abgesaugt und gut mit Wasser ausgewaschen. Man erhält nach dem Trocknen eine weisse Krystallmasse, die aus fast reiner Salicylglykolsäure besteht. D. R.-P. 125988. Knoll & Co., Ludwigshafen a. Rh. Nach dem D. R.-P. 125989 kann man die Verseifung der Salicylglykolsäureester auch mittelst Säuren bewirken. Die günstige Temperatur liegt z. B. für die Verseifung mit 80 %iger Schwefelsäure oder mit 25 %iger Salzsäure bei etwa 40°, während die Verseifung mit Essigsäure zweckmässig bei 100° erfolgt.

Beiträge zur Kenntniss des *Salols* wurden von G. Cohn [1]) mitgetheilt. Erhitzt man Salol mit primären oder secundären Basen, so wird das Phenol durch das Amin aus dem Molekül verdrängt. Kocht man Salol mit Anilin und verreibt die Schmelze

---

1) Journ. f. prakt. Chem. 1900, 544.

mit einer verdünnten Säure, so kann man völlig reines Salicylanilid isoliren. Aus Salol und Phenetidin erhält man Salicylphenetidid. Die Umsetzung mit p-Anisidin führt glatt zu Salicylanisidid, welches aus Alkohol in langen, feinen, kugelförmig gruppirten Nadeln krystallisirt. Erhitzt man das Salol mit höheren Phenolen, so tritt eine Umsetzung derart ein, dass das höhere Phenol die Carbolsäure aus dem Moleküle verdrängt. Beispielsweise erhält man durch Einwirkung von β-Naphthol Salicyl-β-Naphthol:

$$C_6H_4<^{OH}_{CO_2\,.\,C_6H_5} + C_{10}H_7.OH = C_6H_5OH + C_6H_4<^{OH}_{CO_2\,.\,C_{10}H_7}.$$

Man kann so leicht Salicyleugenol erhalten, dessen directe Gewinnung aus den Komponenten bisher nicht gelungen war.

Solvosal-Kalium und Solvosal-Lithium sind nach Kerkhof[1]) Salze der Salol-o-phosphinsäure. Zur Darstellung dieser Säure wird zunächst Salol mit Phosphorpentachlorid behandelt, wodurch eine Verbindung von der Formel $C_6H_4(OPCl_4)COOC_6H_5$ entsteht, welche durch längeres Behandeln mit Schwefeldioxyd in das Oxychlorphosphin $C_6H_4(OPOCl_2)COOC_6H_5$ übergeht. Durch Zersetzen mit Wasser liefert dieses dann die Säure, das Solvosal in krystallinischem Zustande. Die Säure besitzt folgende Constitutionsformel:

$$C_6H_4<^{OP(OH)_4}_{COOC_6H_5} \quad \text{oder} \quad C_6H_4<^{O-PO(OH)_2}_{COOC_6H_5} + H_2O.$$

O. Hahn[2]) brachte Beiträge zur Kenntniss der *o-Amidosalicylsäure*, erhalten durch Reduction der o-Nitrosalicylsäure. Die salzsaure o-Amidosalicylsäure bildet prachtvolle, weisse Krystalle, die bei 250° schmelzen. Die freie o-Amidosalicylsäure $C_7H_5(NH_2)O_3$ ist in Alkohol fast unlöslich, reducirt in heisser wässeriger Lösung sowohl Fehlingsche Lösung als auch Silbernitrat. — Durch Behandlung der Amidosalicylsäure mit Natriumnitrit und Eisessig bei gewöhnlicher Temperatur gelangte Verf. zu o-Diazosalicylsäure $C_7H_4N_2O_3$, die aus Aceton in schönen, glänzenden, gelben Nadeln erhalten wurde. — Formyl-o-amidosalicylsäure entsteht, wenn o-Amidosalicylsäure mit Ameisensäure mehrere Stunden lang auf dem Wasserbade am Rückflusskühler gekocht wird; bei 215° sich zersetzende Nadeln. — Leitet man in eine alkalische Lösung der o-Amidosalicylsäure Chlorkohlenoxyd, so fällt nach Zusatz von Essigsäure Harnstoffdisalicylsäure $CON_2H_2(C_6H_3.OH.COOH)_2$ aus, die durch Umkrystallisiren aus kochendem Wasser mit Hülfe von Thierkohle in weisslichen, mikroskopischen Krystallen erhalten wird, deren Schmelzpunkt über 300° liegt.

Nitrosulfosalicylsäure stellte B. Hirsch[3]) dar. 100 g Salicylsäure werden mit 500 g Schwefelsäure eine halbe Stunde im Wasserbade erhitzt, wodurch Sulfosalicylsäure entsteht. Zur

1) Apoth. Ztg. 1901, 591. 2) Journ. f. prakt. Chem. 1900, 532.
3) Ber. d. D. chem. Ges. 1900, 3238.

Nitrirung der letzteren wird nach dem Erkalten bei einer Temperatur von ungefähr 30° ein Gemisch von 90 g Salpetersäure und 270 g Schwefelsäure in Portionen von 10 cc zugesetzt und die Temperatur zwischen 30 und 40° gehalten. Allmählich geht die Sulfosäure in Lösung, gegen Ende der Operation scheidet sich die Nitrosulfosalicylsäure $C_6H_2(OH)(NO_2)<^{COOH}_{SO_3H}$ theilweise, nach dem Erkalten gänzlich ab. Das Baryumsalz $C_6H_2(OH)(NO_2)<^{COO}_{SO_3}>Ba$ stellt schöne, wohlausgebildete, gelbrothe Nadeln dar, die in kaltem Wasser fast unlöslich, in warmem schwer löslich sind.

Darstellung von Amidosalicylsulfosäuren. D. R.-P. No. 123115 von J. Turner in Turnbridge, England. Zur Darstellung von o- und p-Amidosalicylsulfosäure kocht man o- oder p-Nitrosalicylsäure mit einem mehrfachen Gewicht Natriumbisulfit. Beispielsweise werden 100 Gewichtstheile o- oder p-Nitrosalicylsäure (oder die durch Nitrirung von Salicylsäure erhaltenen Producte) mit 100 Gewichtstheilen Natriumbisulfit gekocht, bis die gelbe Färbung verschwunden ist. Dann wird mit Salzsäure versetzt und so lange gekocht, bis alle schweflige Säure entfernt ist, worauf man durch Abkühlenlassen die gebildete Amidosalicylsulfosäure ausscheidet. Die o-Amidosalicylsulfosäure bildet ein braun-gelbes Pulver, welches in Wasser leicht löslich ist; die p-Amidosalicylsulfosäure bildet ein graues Pulver, das in Wasser nur mässig, dagegen in Alkalien leicht löslich ist. Mit Schwefel und Alkalien erhitzt, geben beide Säuren Farbstoffe.

Ueber die acidimetrische Bestimmung der Protokatechusäure von Henry Imbert [1]). Reine, aus siedendem Wasser umkrystallisirte Protokatechusäure ist völlig farblos, enthält 1 Mol. Krystallwasser und schmilzt bei 194—95°. Beim Titriren einer wässerigen Lösung in Gegenwart von Phenolphthaleïn verbrauchte die Protokatechusäure 1,04 und 1,05 Mol. Alkali, anstatt 1,5 Mol. Der Farbenumschlag ist nicht leicht zu erkennen, da in der Nähe des Sättigungspunktes die Flüssigkeit sich braun zu färben beginnt. — Wie Verfasser bereits früher in Gemeinschaft mit Astruc nachgewiesen hat, verhält sich die Protokatechusäure Phenolphthaleïn gegenüber wie eine einbasische Säure.

Zur Darstellung von Bismuthum subgallicum aus Wismuthhydroxyd verfährt man nach Thibault folgendermaassen: Zu einem mit ein wenig Wasser angerührten Wismuthoxydhydrat [2]) giebt man reine, krystallisirte Gallussäure im Ueberschuss und mischt ordentlich durch, wobei die weisse Farbe des Wismuths sehr bald in Grüngelb übergeht. Man lässt dann unter öfterem Umrühren 24 Stunden in der Kälte stehen, wäscht das nunmehr fertig gebildete Subgallat mit Wasser gut aus und trocknet. Das

---

1) Bull. de la Soc. chim. de Paris (3) 23, 832.
2) Vergl. diesen Ber. S. 186.

so gewonnene Präparat bildet ein gelbes Pulver von der Zusammensetzung $C_7H_7O_7Bi$. Man kann dasselbe basische Wismuthgallat aber auch krystallinisch erhalten, wenn man die Komponenten etwa 14 Tage auf einander einwirken lässt. Dasselbe erscheint dann glimmerartig und zeigt unter dem Mikroskop kleine, durchscheinende Krystallkörner. Die Verbindung, welche sich beim Lösen des Wismuthsubgallats in Kalilauge bildet, hat Thibault näher studirt und als $C_7H_7O_7BiK_2 . 2H_2O$ erkannt. Eine analoge Verbindung erhält man mit Natronlauge. Aus diesen Alkaliverbindungen wird durch Säuren wieder das Subgallat gefällt. Wie in Alkalilaugen, löst sich das Wismuthsubgallat aber auch in Soda- und Pottaschelösung, wobei unter Entweichen von Kohlensäure sich voraussichtlich eine ähnliche Verbindung bildet. Auf Grund dieser Fähigkeit, sich mit Alkalien zu verbinden, schlägt Verf. vor, das Wismuthsubgallat als Säure zu bezeichnen und zwar als Wismuthgallussäure [1]).

Bismutum subgallicum oxyjodatum. Basisches Wismuthoxyjodidgallat, als Ersatz für Airol und Airogen wird nach dem Vorschlage der schweizerischen Pharmakopoecommission auf folgende Weise dargestellt: 2,6 Th. Bismut. nitric. cryst. werden in 3,1 Th. Acid. acetic. und 2,9 Th. Wasser gelöst und in eine Lösung von 0,9 Th. Kal. jodat. und 1,3 Th. Natrium acetic. in 50 Th. Wasser eingegossen. Der Niederschlag wird ausgewaschen und mit einer Lösung von 0,92 Th. Acid. gallic. in 50 Th. Wasser so lange erwärmt, bis die rothe Farbe in grün übergegangen ist. Hierauf wird filtrirt, ausgewaschen und getrocknet. Geruch- und geschmackloses Pulver von graugrüner Farbe, die bei längerer Einwirkung von kaltem Wasser oder beim Schütteln mit heissem Wasser in Roth übergeht. Unlöslich in Weingeist, Aether und Wasser, löslich in verdünnter Kali- und Natronlauge und in verdünnter Salz- und Schwefelsäure. Beim Erhitzen mit concentrirter Schwefelsäure entwickeln sich Joddämpfe. Die Lösung in verdünnter Salzsäure färbt auf Zusatz einiger Tropfen rauchender Salpetersäure Chloroform nach dem Durchschütteln violett. Schwefelwasserstoffwasser erzeugt in der salzsauren Lösung einen schwarzen Niederschlag. Schüttelt man basisches Wismuthoxyjodidgallat mit überschüssigem Schwefelwasserstoffwasser und kocht man das Filtrat auf, so ruft verdünnte Eisenchloridlösung in der wieder erkalteten Flüssigkeit eine blauschwarze Färbung hervor. Wird basisches Wismuthoxyjodidgallat mit Wasser geschüttelt, so sollen in dem sich absetzenden Niederschlag keine gelben Theilchen zu erkennen sein (basisches Wismuthgallat). Bringt man auf dem Deckel eines Porcellantiegels in einen Tropfen einer Lösung von Diphenylamin in concentrirter Schwefelsäure mit einem Glasstab eine Spur der Lösung des basischen Wismuthoxyjodidgallates in verdünnter Salzsäure, so darf keine Blaufärbung eintreten (Nitrat). Löst man 0,5 g basisches Wismuthoxyjodidgallat in 15 cc Natronlauge unter

1) Journ. de Pharm. et Chim. 1901, XIV, 11.

Erwärmen auf, fügt man dann 20 cc Zehntelnormal-Silbernitrat und 25 cc Salpetersäure zu, so sollen zum Zurücktitriren unter Anwendung von Eisenammoniakalaun als Indicator nicht mehr als 25,6 cc Zwanzigstelnormal Rhodanammon verbraucht werden. (Minimalgehalt 20 % J.)[1])

Die Bestimmung des Jods im Airol; von J. W. de Waal[2]). $^1/_2$ g Airol wird in 15 cc Natronlauge gelöst, zur Lösung giebt man 20 cc $^1/_{10}$-Normal-Silberlösung und darauf etwa 25 cc Salpetersäure, kocht aber auf, um eine helle Flüssigkeit zu erhalten und titrirt mit $^1/_{20}$-Normal-Rhodanlösung. Die Lösung des Airol in Lauge ist dunkel, nach Zusatz von Silbernitrat wird sie schwarz durch die Reduction mittelst Gallussäure, die Salpetersäure klärt die Flüssigkeit zu hellgelb wieder auf. Wie wichtig die Prüfung des Airols ist, zeigen Untersuchungen des Verfassers[3]), welcher einen Jodgehalt von 2,7—23,5 % in den verschiedenen Handelspräparaten fand. Auch der Gehalt an Wismuthoxyd schwankt sehr. Die Bestimmung des Wismuthoxyds geschieht nach de Waal am besten in der Weise, dass man das Airol in einer gleichen Menge Salpetersäure löst, worauf man die Salpetersäure zur Trockne abdampft und den Rückstand leicht glüht, Das Abdampfen mit Salpetersäure muss ein- bis zweimal wiederholt werden. Diese Methode giebt gute Resultate, wenn man nur darauf achtet, dass man beim Auflösen in der Salpetersäure keine Verluste hat, da letzteres mit einer heftigen Entwickelung von Joddämpfen vor sich geht; es ist daher rathsam, die Arbeit in einem Kölbchen und nicht in einem Tiegel zu verrichten. Auch eine Prüfung auf den Gehalt an Feuchtigkeit und auf Salpetersäure ist von Wichtigkeit. Arsen hat Verf. bislang im Airol nicht gefunden.

Darstellung fast geschmackloser Bromtanninverbindungen. Man behandelt Bromtanninlösungen mit Formaldehyd und fällt die entstandenen Condensationsproducte aus. Beispielsweise werden 15 Gew.-T. Tannin in 75 Vol.-T. Alkohol von 95 % gelöst und zu der Lösung bei gewöhnlicher Temperatur die zur Bildung eines Dibromtannins erforderlichen 15 Gew.-T. Brom hinzugefügt. Die Lösnng erwärmt sich stark, und die zuerst dunkle Färbung hellt sich nach beendeter Reaction auf. Zu der entstandenen Bromtanninlösung setzt man 7,5 Vol.-T. 40 %igen Formaldehyd, lässt das Gemisch eine Stunde stehen und bringt sodann die Bromtanninverbindung durch Zusatz von 350 Vol.-T. concentrirter Salzsäure zur Ausscheidung. Das Product wird abgesaugt, mit Wasser gewaschen und an der Luft getrocknet. Es enthält etwa 25 % Brom. D. R.-P. 125305. Act.-Ges. f. Anil.-Fabr., Berlin.

Darstellung reiner Ellagsäure. Beim Invertiren von Gallextracten mittelst Säuren entsteht stets ein Niederschlag, der im Wesentlichen aus Ellagsäure besteht und durch Decantiren oder

1) Pharm. Ztg. 1901, 665.
2) Nederl. Tijdschr. voor Pharm., Chemie en Toxicol., März 1901.
3) Pharm. Weekbl. 1901, No. 31; Pharm. Centralh. 1901, 553.

Filtriren gewonnen werden kann. Durch Auswaschen mit Wasser wird die Gallussäure aus dem Niederschlage entfernt. Den verbliebenen Rückstand löst man in heisser Alkalilauge, filtrirt und fällt mit einem Ammoniumsalz, am besten Chlorammonium, das Ammoniumsalz der Ellagsäure aus, aus dem dann mittelst einer beliebigen Säure die freie Ellagsäure abgeschieden wird, die man in sehr fein vertheilter amorpher Form erhält. Die freie Ellagsäure wird dann noch durch Auswaschen und Dekantiren gereinigt; sie soll für medicinische Zwecke Anwendung finden. D. R.-P. 123128. Dr. A. Heinemann, Magdeburg.

Darstellung von Urol. Ein Salz der Chinasäure mit Harnstoff war bisher nicht bekannt. Nach Versuchen von Schütz und Dallmann (D. R.-P. 124426) erhält man es auf folgende Weise: 1 Mol. Chinasäure und 2 Mol. Harnstoff werden einzeln in der erforderlichen Menge Wasser oder in wässerigem Alkohol gelöst und die beiden Lösungen vereinigt, wobei zu beachten ist, dass die Temperatur der vereinigten Lösungen nicht mehr als 65—70° beträgt, da bei höherer Temperatur eine Zersetzung des Harnstoffs in Kohlendioxyd und Ammoniak stattfindet. Die Lösung wird darauf im Vacuum bei 50—53° bis zur Dickflüssigkeit eingedampft. Es krystallisirt aus der Lösung beim Erkalten chinasaurer Harnstoff in grossen prismatischen Krystallen, die der Chinasäure gleichen. Das Salz reagirt sauer und ist leicht löslich in Alkohol und Wasser. Es schmilzt bei 106—107° und zersetzt sich bei weiterem Erhitzen, indem der Harnstoff in Kohlendioxyd und Ammoniak gespalten wird.

Nach Untersuchungen von C. v. Noorden[1]) besitzt das Urol folgende Eigenschaften. Es reagirt sauer und zeigt einen constanten Schmelzpunkt von 107°. In Wasser und verdünntem Alkohol ist es sehr leicht löslich; aus diesen Lösungsmitteln lässt es sich bei mittleren Temperaturen leicht umkrystallisiren. Bei längerem Erhitzen seiner wässrigen oder wässrig-alkoholischen Lösung auf 70—100° tritt Zersetzung ein, unter Bildung von Ammoniak und Kohlensäure. Auch beim Erhitzen im Schmelzröhrchen über den Schmelzpunkt von 107° hinaus, zeigt sich diese Erscheinung. Mit starker Salpetersäure lässt sich aus einer concentrirten wässrigen Lösung von Urol salpetersaurer Harnstoff ausfällen. Das Präparat ist hygroskopisch.

Ueber ein Vorkommen von Chinasäure in Zuckerrüben berichtete von Lippmann[2]). Bei Versuchen, Blätter und Köpfe der Rüben bei mässiger Wärme zu trocknen, trat in dem Canale, durch den die Dünste abzogen, zuweilen ein unangenehmer stechender Geruch auf, der an Chinon erinnerte. Aus der grauen Masse, die sich an kälteren Stellen des Canals absetzte, konnte in schönen weissen, salmiakähnlichen Krystallen vom Schmelzpunkt 200° C. eine Substanz $C_7H_{10}O_5$ isolirt werden, die in ihren Eigenschaften

1) Centralblatt f. Stoffwechselkrkh. 1901, No. 17.
2) Chem. Ztg. 1901, Rep. 166.

mit denen des von Hesse dargestellten Chinids übereinstimmte. Beim Kochen mit Kalkhydrat liefert diese das Calciumsalz der optisch inactiven Chinasäure $(C_7H_{11}O_6)_2Ca + 4H_2O$. Die i-Chinasäure kann durch Mikroorganismen in die activen Componenten gespalten werden. Bei diesen Versuchen wurde eine der bekannten l-Chinasäure in jeder Hinsicht analoge d-Chinasäure erhalten, die farblose, luftbeständige Prismen vom Schmelzpunkte 164° C. bildete, sich leicht in heissem Wasser, schwer in Alkohol, sehr schwer in Aether löste und für c = 10 die Drehung $\alpha_D^{20} = +44$ in wässeriger Lösung zeigte. Bei der Oxydation wurde viel Chinon erhalten. Mit Kupfer giebt sie ein charakteristisches, in kaltem Wasser schwer lösliches Salz. Ferner wurde noch aus Entzuckerungslaugen ein Körper vom Schmelzpunkt 224° C. in schönen farblosen Krystallen von der Formel $C_6H_{12}O_4$ erhalten, der vielleicht die Constitution $C_6H_6(OH)_4H_2$ besitzt, also das bisher fehlende Bindeglied zwischen Phloroglucit und Quercit bildet. Verfasser nannte ihn Betit.

Darstellung von o-Cyanzimmtsäure. D. R.-P. No. 116123 von Farbenfabriken vorm. Friedr. Bayer & Co. in Elberfeld. Man gelangt in einfacher Weise von einem leicht zugänglichen Naphtalinderivate zu der bislang nur schwer erhältlichen o-Cyanzimmtsäure, wenn man die Salze des Nitroso-β-naphthols auf höhere Temperatur erhitzt. Infolge intramolekularer Umlagerung erfolgt hierbei Aufspaltung des die Nitrosogruppe enthaltenden Benzolkerns. Die aus Nitroso-β-naphtholnatrium dargestellte o-Cyanzimmtsäure stimmt in ihren Eigenschaften mit der aus Dichlor-o-toluylsäurenitril, Essigsäureanhydrid und Natriumacetat enthaltenen Verbindung überein. Mit unterchlorigsauren Alkalien giebt sie o-Amidozimmtsäure und weiterhin Carbostyril.

Cinnamylkakodylsäure haben Astruc und Murco [1]) als weiteres Kakodylpräparat analog dem Guajakolkakodylat dargestellt. Dasselbe soll wie letzteres angewendet werden, ist aber in Lösung ebenso unbeständig wie dieses. Es löst sich nämlich leicht in Alkohol, spaltet sich darin aber bald in Kakodylsäure, die gelöst bleibt, und in Zimmtsäure, die sich abscheidet. In Aether, Glycerin und fetten Oelen ist die Verbindung sehr wenig löslich. In trocknem Zustande bildet sie weisse Prismen.

Darstellung synthetischer Blumengerüche unter Verwendung von Anthranilsäuremethylester. Bei der Untersuchung des südfranzösischen Orangenblüthenöls fand sich ein stickstoffhaltiger Körper, der Anthranilsäuremethylester. Derselbe kann isolirt werden, indem man die bei 10 mm Druck um 125° siedende Fraction mit wasserfreiem Aether verdünnt und trockenes Salzsäuregas einleitet. Es fällt in Krystallnadeln das salzsaure Salz einer primären Base aus, die mit dem aus Anthranilsäure synthetisch hergestellten Anthranilsäuremethylester identisch ist.

1) Rép. de Pharm. 1901, No. 1.

Letzterer findet sich auch im Pomeranzenöl, sowie in den Riechstoffen der Jasminblüthe und entwickelt eine hervorragende Eigenschaft als Riechstoff bei Verdünnung oder Mischung mit wohlriechenden ätherischen Oelen; er wirkt dabei ähnlich wie Moschus. Um beispielsweise künstliches Neroliöl darzustellen, werden 32,5 Theile einer aus 33 g Anthranilsäuremethylester und 967 g Nitrobenzol bestehenden Mischung versetzt mit 30 Theilen Linalool, 25 Theilen Linalylacetat, 12 Theilen Rhodinolformiat (Geraniolformiat) und 0,5 Theilen Citral. D. R.-P. 122290. Dr. E. und H. Erdmann, Halle a. S.[1])

Darstellung von Methylanthranilsäuremethylester. D. R.-P. No. 122568 von Schimmel & Co. in Leipzig. Das Verfahren zur Darstellung von Methylanthranilsäuremethylester besteht darin, dass man Salzsäure oder Schwefelsäure auf eine Mischung von Methylanthranilsäure und Methylalkohol oder aber Halogenmethyl auf anthranilsaure oder methylanthranilsaure Salze bezw. auf Anthranilsäuremethylester einwirken lässt.

Fluoresceïn als Indicator. Nach H. Zellner[2]) eignet sich das Fluoresceïn ausgezeichnet zur Titration des Ammoniaks sowie ganz allgemein bei Sättigungsanalysen, wobei auch die Anwesenheit von kohlensauren Salzen nicht hindert.

Jodeosin. Das reinste Tetrajodfluoresceïn hält nach E. Merck[3]) die Prüfung des Arzneibuches nicht aus, wenn man nicht ein destillirtes Wasser verwendet, welches unter Verwendung von Platingefässen destillirt wurde und in solchen aufbewahrt wird. Das destillirte Wasser, das gewöhnlich in Glasflaschen und Glasballons aufbewahrt wird, enthält so viel Alkali, dass es nicht möglich ist, 100 cc davon mit einem Tropfen $^1/_{100}$-Normal-Salzsäure gegenüber Jodeosin sauer zu machen. Die Prüfung sollte deshalb folgender maassen lauten: In einer Glasstöpselflasche aus weissem Glase übergiesst man 100 cc Wasser nach Zugabe von 5 Tropfen Jodeosinlösung (1 : 500) mit einer 1 cc hohen Schicht Aether. Alsdann lässt man aus einer Bürette tropfenweise $^1/_{100}$-Normal-Salzsäure zufliessen, indem man nach jedem Tropfen kräftig durchschüttelt, bis die wässerige Schicht gerade farblos geworden ist. Hierauf giebt man abermals 5 Tropfen Jodeosinlösung zu. Nach erneutem Schütteln darf sich die wässerige Schicht nicht rosa gefärbt haben, oder eine etwa entstandene Färbung muss doch auf Zugabe von einem Tropfen $^1/_{100}$-Normal-Salzsäure wieder verschwinden. Auf diese Art erfährt man den eventuellen alkalischen Werth von 5 Tropfen Jodeosinlösung. Die gleiche Beobachtung theilten auch Gehe u. Co.[4]) mit.

d. Aminbasen.

Darstellung von Condensationsproducten aus substituirten Oxy-

1) Chem. Ztg. 1901, S. 648. 2) Pharm. Ztg. 1901, 100.
3) E. Merck's Bericht über 1900.
4) Gehe u. Co. Handelsber. 1901, April.

benzylhaloïden und Aminen. D. R.-P. No. 121051 von Farbenfabriken vorm. Friedr. Bayer & Co. in Elberfeld. Substituirte Oxybenzylhaloïde vereinigen sich mit Aminen unter Austritt der betreffenden Halogenwasserstoffsäure zu Condensationsproducten. Beispielsweise entsteht aus Chlormethylsalicylsäure und Phenetidin eine Verbindung von folgender Constitution:

$$C_6H_3\begin{cases}COOH \\ OH \\ CH_2 - NH\end{cases} \qquad \begin{matrix}C_2H_5O \\ \\ \end{matrix}>C_6H_4.$$

Doppelsalze von Wismuthchlorid mit organischen Basen, welche bisher nicht bekannt waren, stellten Hauser und Vanino [1]) dar. *Wismuthanilinchlorid* $BiCl_3, 3C_6H_5 . NH_2 . HCl$ wird sehr leicht rein erhalten durch Auflösen berechneter Mengen von Wismuthoxyd und salzsaurem Anilin in alkoholischer Salzsäure, Abdampfen und Umkrystallisiren aus absolutem Alkohol. Schöne, farblose Nadeln, die sich nach einiger Zeit dunkel färben. *Wismuthtoluidinchlorid* $BiCl_3, 3C_7H_7 . NH_2 . HCl$ wird sowohl mit p-Toluidin, als mit o-Toluidin analog erhalten; ersteres bildet grosse, farblose Krystalle, letzeres kleine Nadeln. *Wismuthpyridinchlorid* $BiCl_3, 2C_5H_5N . HCl$. Dies Doppelsalz mit 2 Mol. Pyridinhydrochlorat scheidet sich sofort als weisser voluminöser Niederschlag ab, der schnell krystallinisch wird. Es ist in kaltem Wasser und in kalter verdünnter Salzsäure ganz unlöslich, so dass es vielleicht zur analytischen Fällung und Trennung von Wismuth brauchbar ist. *Wismuthchinolinchlorid* $BiCl_3, 2C_9H_7H . HCl$ bildet sich gerade so; erscheint unter dem Mikroskop schön krystallinisch.

Auch directe *Verbindungen von Wismuthchlorid mit organischen Basen* stellten L. Vanino und O. Hauser [2]) dar, indem sie $BiCl_3$, in Aceton gelöst, als Ausgangsmaterial benutzten. In diesen Lösungen bewirken organische Basen je nach ihrem Charakter verschiedene Niederschläge. Zunächst ergab sich, dass Anilin, Dimethyl- und Diäthylanilin, sowie die Toluidine nur unter weitergehender Zersetzung reagiren und keine einheitlichen Reactionsproducte liefern. Dagegen wurden mit Chinolin, Pyridin, Naphthylamin und Diphenylamin sehr gut charakterisirte Niederschläge erhalten, von denen u. a. folgende untersucht wurden: $BiCl_3 . C_9H_7N$ Wismuthchloridchinolin, $BiJ_3 . C_9H_7N$ Wismuthjodidchinolin, $BiCl_3 . C_9H_7N, HCl$ Wismutchloridchinolinchlorhydrat, $BiJ_3 . C_5H_5N$ Wismuthjodidpyridin etc.

Phenacetin. Die Probe auf freies Paraphenetidin hat das neue Arzneibuch nicht aufgenommen, obwohl man nicht selten Spuren davon in einzelnen Handelspräparaten findet. Zu ihrem Nachweise bedient man sich am besten der in der Englischen Pharmakopöe gegebenen Anleitung. Danach werden 0,3 g Phenacetin mit 1 cc Alkohol von 90 Volumprocenten gemischt. Die Mischung darf sich nach dem Verdünnen mit 3 Volum Wasser

1) Ber. d. D. chem. Ges. 1900, 2271.
2) Ber. d. D. chem. Ges. 1901, 34, 416.

und Kochen mit 1 Tropfen volumetrischer Jodlösung nicht roth färben. Die Mexikanische Pharmakopöe hat die Ritsert'sche Probe aufgenommen, die sich auf die bei Gegenwart von Paraphenetidin eintretende Rosafärbung gründet und entsteht, wenn man Chloralhydrat mit Phenacetin im Wasserbade schmilzt. Gehe & Co. halten sie für pharmaceutische Zwecke für zu scharf und leicht zu Täuschungen führend[1].

Ueber das Phenetidid der Kamphersäure; von Carl Goldschmidt[2]). Lässt man gleiche Theile Kamphersäure und p-Phenetidin bei 230° im Einschlussrohr auf einander wirken, so entsteht eine braune, gummiartige Masse, welche nach dem Umkrystallisiren aus Alkohol ein weisses Pulver bildet; dieses löst sich leicht in Aether, Toluol und in heissem Wasser. Es ist ein Gemisch von Kamphersäurediphenetidid und zum grössten Theil von $C_8H_{14}<{}^{CO}_{CO}>N - C_6H_4OC_2H_5$. Nach mehrfachem Umkrystallisiren aus Wasser und Alkohol zeigt letztere Verbindung den Schmelzpunkt 112° und bildet atlasglänzende Blättchen in Alkalien ist der Körper unlöslich. Diese Verbindung besitzt antipyretische, sowie schweissvertreibende Eigenschaften und dürfte bei Behandlung der Tuberkulose von Werth sein.

Eine neue, bequeme Darstellungsweise *aromatischer Sulfoharnstoffe* fand J. v. Braun[3]). Dieselbe besteht in der Einwirkung von Wasserstoffsuperoxyd auf ein Gemisch eines aromatischen Amins (2 Mol.) und Schwefelkohlenstoff (1 Mol.). Schüttelt man nach Zusatz von H_2O_2 (etwa 1 Mol. in 3%iger Lösung) um, so erwärmt sich die Flüssigkeit, und nach wenigen Minuten erstarrt das in ihr schwimmende Oel zu einem gelblich gefärbten, festen Körper, der aus einem Gemenge von Schwefel und Sulfoharnstoff besteht: $CS_2 + 2NH_2R + H_2O_2 = CS(NH.R)_2 + S + 2H_2O$. Aus dem festen Reactionsproduct kann man entweder den Schwefel durch Schwefelkohlenstoff entfernen oder den Sulfoharnstoff durch Alkohol ausziehen.

Ueber ein neues Anästheticum (o-Anisidinäthylformiat); von Carl Goldschmidt.[4]) Das Methenyl-o-anisidin, welches bei der Einwirkung von Orthoameisensäureester auf o-Anisidin entsteht, hat anästhetische Eigenschaften. Diese scheinen darauf zu beruhen, dass das Methenyl-o-anisidin in das o-Anisidinäthylformiat übergeht, denn dieses zeigt stark die Eigenschaften eines localen Anästheticums: beim Einspritzen unter die Haut machte es unempfindlich gegen Stoss, Stich usw. von aussen. Bereitet wurde das o-Anisidinäthylformiat $C_6H_4(OCH_3)N:CHOC_2H_5$ nach der Vorschrift von Claisen. Bei längerem Kochen von o-Anisidin und Orthoameisensäureester entsteht nämlich nicht das Methenyl-o-anisidin, sondern das o-Anisidinäthylformiat. Ersteres ist nicht sehr

1) Handelsbericht von Gehe u. Co. 1901 April.
2) Chem. Ztg. 1901, 445. 3) Ber. d. D. chem. Ges. 1900, 2726.
4) Chem. Ztg. 1901, S. 329.

beständig; ist jedoch erst einmal letzteres entstanden, so hat man einen äusserst beständigen Körper vor sich, der sich unzersetzt bei 235° destilliren lässt. Das guajacolsulfosaure Salz des Methenyl-o-anisidins hat Verf. durch Lösen gleicher Theile beider Componenten in Alkohol und Fällen mit Aether dargestellt. Das Salz löst sich spielend in Wasser und wirkt anästhesirend. — In gleicher Weise lässt sich das p-Phenetidinäthylformiat $C_6H_4(OC_2H_5)N:CHOC_2H_5$ bereiten.

Phenyldiimid $C_6H_5:N:NH$ erhielt W. Vaubel[1]) durch Reduction von Diazoamidobenzol in alkoholisch-alkalischer Lösung durch Zinkstaub. Die Ausbeute war jedoch meist sehr gering. Das Phenyldiimid ist bei gew. Temperatur ein flüssiger, öliger Körper von schwach gelblicher Farbe. Es hat einen starken Bittermandelölgeruch, siedet bei 162—164°, ist nur wenig in Wasser, dagegen leicht in Alkohol, Aether, Benzol löslich. Es explodirt nicht.

Durch Einwirkung von Nitrobenzol auf Anilin bei Gegenwart von Alkali erhielten A. Wohl und W. Aue[2]) *Phenazin*, $C_6H_4 = N_2 = C_6H_4$ indem sie gleiche Volumen Anilin und Nitrobenzol mit gepulvertem Aetzkali erhitzten und die mit Wasser ausgewaschene Schmelze mit verdünnter Salzsäure auszogen. Durch Anwendung einer Temperatur von 120—125° erhielten die Verff. neben wenig Phenazin ein Zwischenproduct von der Formel

$$C_6H_4 \begin{matrix} / N. \backslash \\ O. \\ \backslash N. / \end{matrix} C_6H_4$$

welches sie als Phenazin-N-Oxyd bezeichnen. Dasselbe bildet gelbe bis rothe Nadeln, welche bei 226,5° schmelzen.

II. Verbindungen mit mehreren Kohlenstoffringen.

Zur *Unterscheidung von α- und β-Naphtol* empfiehlt E. Vincent als sehr geeignetes Mittel eine Lösung von Jodsäure. Dieselbe giebt mit α-Naphtol einen gelblich weissen, flockigen Niederschlag, der sich sehr rasch violett färbt. Mit β-Naphtol entsteht ein sich nach und nach roth färbender Niederschlag, der allmählich rothbraun wird, während sich die Flüssigkeit gelb färbt[3]).

Purgatol, ein neues Abführmittel; von C. A. Ewald[4]). Wie Tschirch gezeigt hat, sind die aus pflanzlichen Abführmitteln isolirten wirksamen Substanzen sämmtlich Derivate des Anthracens und zwar meist Oxymethylantrachinone. Auch die synthetischen Di- und Trioxyantrachinone wirken abführend, sind jedoch wegen der durch sie hervorgerufenen heftigen Koliken nicht zu verwenden. Besseres liess sich erwarten, wenn der wirksame Körper erst im Darme zur Abspaltung gelangt, wie er auch bei Verwendung

[1]) Ber. d. D. chem. Ges. 1900 1711.
[2]) Ber. d. D. chem. Ges. 1901, 2442.
[3]) Répert. de Pharm. 1901, No. 5
[4]) Therapie d. Gegw. 1901, S. 200; durch Chem. Ztg. 1900, Rep. 151.

der Drogen, in welchen die Anthracenderivate in Form von Glycosiden vorhanden sind, der Fall sein dürfte. Knoll & Co. haben deshalb auf Veranlassung von Gottlieb einen Diacetylester des Anthrapurpurins dargestellt, welchen sie unter dem Namen „Purgatol“ in den Handel bringen. Es ist ein gelbes krystallinisches, sehr leichtes Pulver, das in Wasser und verdünnten Säuren unlöslich, in verdünnten Alkalien mit dunkel violettrother Farbe löslich ist. Das Präparat hat, wie Versuche ergaben, die Eigenschaften eines milden, guten Abführmittels, das mit seinesgleichen als unliebsame Nachwirkung eine gewisse Schwächung des Darmes gemeinsam hat, vor den meisten aber den Vorzug völliger Geschmacklosigkeit und des Fehlens übler Nebenerscheinungen zeigt. Meistens wurden nur 0,5—1 g auf einmal gegeben, doch wurden auch 5 g gut vertragen; der Ueberschuss scheint, da die Spaltung im Darme nur langsam erfolgt, mit dem Kothe entleert zu werden. Ein Theil des Oxyanthrachinons geht in den Harn über und ertheilt demselben eine blutrothe Farbe.

3. *Heterocyklische Verbindungen.*

Ueber Spectralreactionen des Methylfurfurols, welches sich aus den Methylpentosanen und Methylpentosen bei der Destillation mit Salzsäure bildet, berichteten Oshima und Tollens[1]). Sie benutzen dieselbe zum Nachweise des Methylfurfurols in den Destillaten, indem sie die Flüssigkeit mit dem gleichen Volumen concentrirter Salzsäure versetzen; gelinde erwärmen und das Reagensrohr mit der Flüssigkeit in den Spectralapparat bringen; bei Anwesenheit von Methylfurfurol zeigt sich ein dunkles Band zwischen Grün und Blau. Das Violett ist etwas geschwächt, aber noch deutlich sichtbar. Schärfer wird die Reaction, wenn man der Lösung etwas Phloroglucin zusetzt. Die über dem Niederschlage stehende Lösung wird nach 5 Minuten abfiltrirt und geprüft.

Jod-Bestimmung in Jodol; von B. Sjollema[2]). Um einen Verlust von Jod auszuschliessen, lag es nahe, die Reduction des Jodols in alkalischer Lösung vorzunehmen, welche unter Bildung von Jodid leicht von Statten ging. Das Jodol wurde nämlich aufgelöst in Natronlauge und die Lösung durch Kochen mit Zinkstaub reducirt. Das Kochen wurde fortgesetzt, so dass alles Pyrrol mit den Wasserdämpfen verflüchtigt wurde. Ein Theil der Flüssigkeit wurde angesäuert mit Salpetersäure und $^1/_5$ oder $^1/_{10}$-Normal-Silbernitratlösung im Ueberschuss zugesetzt, dann nach Volhard mit $^1/_{10}$-Normal-Rhodanlösung zurücktitrirt. Aus der Menge Silber, welche durch das bei der Reduction des Jodols gebildete Natriumjodid gebunden wird, lässt sich die Menge des im Jodol vorhandenen Jods berechnen. Drei Präparate verschiedener

1) Chem. Ztg. 1901, Rep. 200.
2) Nederl. Tijdschr. voor Pharm. Chemie en Toxicol. 1901, Juli.

Provenienz wurden untersucht, sie enthielten 97,65 %, 96,6 % und 97,7 % der theoretischen Menge Jod.

Ueber die Einwirkung von Salpetersäure auf Jodol; von H. Cousin. Bei der Einwirkung von Salpetersäure auf eine ätherische Lösung von Jodol (Tetrajodpyrrol = C_4J_4NH) erhielt der Verfasser ein Mononitrotrijodpyrrol [$C_4J_3(NO_2)NH$] und ein Dinitrodijodpyrrol [$C_4J_2(NO_2)_2NH$]. Das erstere krystallisirt aus verdünntem Alkohol in goldgelben Nadeln, die sich bei 185—187° zersetzen, ohne zu schmelzen, und ist in Wasser kaum löslich. Das zweite Product löst sich leichter in heissem Wasser, aus dem es sich in Form feiner, goldgelb gefärbter Nadeln abscheidet. Es schmilzt unter Zersetzung bei 190—192°. Beide Verbindungen liefern Salze, die sich beim Erhitzen unter Explosionserscheinungen zersetzen [1]).

Neue *Urotropinverbindungen* haben L. Vanino und E. Seitter [2]) dargestellt. Hexamethylentetramin-Dibromgallussäure $(CH_2)_6N_4 . C_6Br_2(OH)_3 . COOH$ bildet ein röthlichgelbes Pulver von säuerlichem Geschmack, in Wasser und Alkohol leicht, schwer in Aether und Chloroform löslich. Hexamethylentetramin-Sozojodolsäure $(CH_2)_6N_4 . C_6H_2J_2(OH)SO_3H . H_2O$, kleine nadelförmige, geruchlose, weisse Krystalle von säuerlichem Geschmack, in Wasser leicht, schwer in Alkohol löslich, unlöslich in Chloroform und Aether. Hexamethylentetramin-Chloralhydrat wurde in zwei verschiedenen Verhältnissen dargestellt, nämlich $(CH_2)_6N_4 . 2CCl_3CH(OH)_2$ und $(CH_2)_6N_4 . 3CCl_3CH(OH)_2$. Beide Producte bilden weisse, krystallinische Pulver, sind in Wasser leicht, in Alkohol und Chloroform schwerer löslich, sehr schwer in Aether. Hexamethylentetraminsulfat $(CH_2)_6N_4 . H_2SO_4$ bildet weisse, unter Ausschluss der Luft gut haltbare Krystallblättchen, deren wässrige Lösung stark sauer reagirt und beim Erwärmen Formaldehyd entwickelt. Ferner beschrieben die Verfasser noch die Ferricyankalium- und Schwefelchlorürverbindung.

Neue basische *Formaldehydverbindungen* hat C. Goldschmidt [3]) beschrieben. Formaldehyd und Pentamethylendiamin: Lässt man auf Pentamethylendiamin Formaldehyd in 40 %iger Lösung einwirken, so tritt eine heftige Reaction ein, und ein weisser, fester Niederschlag bildet sich; dieser ist in den üblichen Lösungsmitteln sehr schwer löslich, in Säuren löst er sich auf, und Alkalien fällen ihn wieder aus. Beim Liegen an der Luft wird Formaldehyd abgespalten, und der Körper sieht dann wie coagulirtes Eiweiss aus. — Formaldehyd und para-Diamine: Aus p-Phenylendiamin, Formaldehyd und Salzsäure entsteht eine gelbliche Base, die leicht verharzt. Dagegen konnte Verfasser aus p-Amidoacetanilid mit Formaldehyd und Salzsäure eine sauerstoffreiche Base erhalten. Diese Base bildet ein weisses, krystallinisches Pulver. Hydrochlorat und Base schmelzen hoch unter

1) Journ. Pharm. Chim. 1901, No. 6. 2) Pharm. C.-H. 1901, No. 8.
3) Chem. Ztg. 1901, No. 53; d. Pharm. Ztg. 1901, 552.

Zersetzung. Die Analyse ergab, das unter Austritt von 3 Mol. Wasser 2 Mol. Formaldehyd und 2 Mol. p-Amidoacetanilid zusammengetreten sind:

$$C_6H_4<\begin{matrix}NHCOCH_3\ CH_3CONH\\NHCH_2-O-CH_2NH\end{matrix}>C_6H_4$$

Formaldehyd und p-Amidophenol: Lässt man im Ueberschuss auf salzsaures p-Amidophenol Formaldehyd bei Anwesenheit von etwas Salzsäure einwirken, so entsteht nach einigen Stunden eine weinrothe Lösung, aus welcher Natriumbicarbonat eine röthlichweisse, amorphe Base ausfällt. Diese verharzt leicht, löst sich in Alkohol und fällt durch Wasser wieder aus. Sie zersetzt sich beim Schmelzen. 2 Mol. p-Amidophenol und 4 Mol. Formaldehyd sind zusammengetreten unter Austritt von 3 Mol. Wasser.

Verbindungen des Hexamethylentetramins mit Phenolmono- oder -polysulfosäuren bezw. deren Halogenderivaten. Man versetzt die Lösungen der genannten Säuren mit so viel Hexamethylentetramin, dass auf jede Sulfogruppe 1 Mol. Hexamethylentetramin entfällt und scheidet die entstandene Verbindung aus der Lösung ab. Es entstehen neue gut krystallisirte Verbindungen, welche charakteristische Eigenschaften haben, die den einzelnen Componenten dieser Verbindungen nicht oder nur in geringem Maasse zukommen. Trägt man z. B. in eine syrupdicke Lösung von p-Phenolsulfosäure Hexamethylentetramin in molekularer Menge ein, so entsteht eine ölige. Flüssigkeit. Wird letztere zu einer Mischung von Aether und Alkohol gegeben, so krystallisirt das p-Phenolsulfosäurehexamethylentetramin in kleinen Büscheln von farblosen Nadeln aus. Dieselben sind vollkommen geruchlos, sehr leicht in Wasser löslich, wenig in Alkohol, fast unlöslich in Aether. Die wässerige Lösung reagirt auf Lackmus sauer. In ähnlicher Weise erhält man aus α-Phenoldisulfosäure und der zweifach molekularen Menge Hexamethylentetramin das α-Phenoldisulfosäurehexamethylentetramin in farblosen Rosetten. Letztere Verbindung zeigt werthvolle antiseptische und desodorisirende Eigenschaften, ist dazu wohlfeil, ungiftig, wasserlöslich, geruchlos und in der Wirkung reizlos. D. R.-P. 124231. Chem. Fabr. vorm. Weiler-ter Meer, Uerdingen a. Rh.

Antipyrin, seine Salze und Derivate; von Edmund Springer[1]).

Pyrazolonum phenyldimethylicum salicylicum. Zur Darstellung von salicylsaurem Phenyldimethylpyrazolon empfiehlt Bernardino Tei[2]) eine Lösung von 1 Theil Phenyldimethylpyrazolon in 2 Theilen Wasser mit 1 Theil Salicylsäure zu mischen, die man vorher in 2 Theilen Aether gelöst hat. Der gleiche Effect wird erzielt, wenn man das Phenyldimethylpyrazolon in Chloroform statt in Wasser löst und mit der ätherischen Salicylsäurelösung mischt. Zur Gewinnung eines schön krystallisirten Präparats krystallisirt man das zuerst abgeschiedene Product aus Alkohol um.

Zur Darstellung von Pyrazolonum phenyldimethylic. salicylicum

1) Pharm. Ztg. 1901, 480. 2) Boll. chimico farmaceutico 1901, S. 381.

(Salipyrin) wurde von H. Rathke[1]) folgendes Verfahren vorgeschlagen. In einer vier Liter fassenden Porcellanschaale übergiesst man 84,6 g Acid. salicyl. puriss. cristall. mit 140 g 95 %igen Spiritus, erwärmt unter Umrühren die Mischung vorsichtig und gelinde, bis die Mischung gleichmässig ist und Lösung einzutreten beginnt, setzt darauf eine vorher bereitete Lösung von 115,4 g Pyrazol. phenyldimeth. puriss. in 100 g Aqua dest. hinzu und spült den dazu benutzten Kolben mit noch 16 g Aqu. dest. nach, um keinen Verlust an Pyrazol. zu haben. Der durch Erwärmen und Umrühren bewirkten klaren Lösung setzt man unter Umrühren hinzu weitere 169,2 g Acid. salicylic. puriss. crist., welche sich leicht in der Mischung lösen, und darauf immer unter Umrühren 230,8 g Pyrazol. phenyldimeth. crist. Nachdem durch weiteres Erwärmen alles wieder zur gleichmässigen klaren Lösung gebracht ist, giebt man nochmals in genau derselben Weise 169,2 g Acid. salicylic. crist. und 230,8 g Pyrazol. phenyldimeth. crist. hinzu, so dass das Ganze 1000,0 g beträgt. Man erwärmt nun bis zur gleichmässigen klaren Lösung, setzt die Schaale in einen Strohkranz und rührt unverzüglich den Inhalt so lange, bis unter Ausstossung von Weingeistdämpfen ein krystallinisches, fast trocknes grobes Pulver resultirt. Dieses bringt man in kleineren Partien von ca. 150—200 g aus der noch warmen Schaale in eine sehr gelinde vorgewärmte Porcellanreibschaale und verwandelt es in ein gleichmässiges krystallinisches Pulver, welches man in 1 cm hoher Schicht auf Pergamynpapierkapseln ausgebreitet ohne Anwendung von mehr als 30° C. Wärme trocknet. Schliesslich schlägt man das krystallinische Pulver durch ein passendes Gazesieb. Metallene, namentlich eiserne Gegenstände sind bei der Herstellung zu meiden.

Darstellung von saurem und neutralem kamphersauren Antipyrin. Amer. Pat. No. 674686 und 674687 von Baptist Reuter, übertragen auf die Farbwerke Meister Lucius & Brüning in Höchst a. M. Das saure kamphersaure Phenyldimethylpyrazolon erhält man, wenn 1 Mol. Phenyldimethylpyrazolon mit 1 Mol. Kamphersäure zur Reaction gebracht wird. Das Reactionsproduct stellt weisse Krystalle dar vom Schmelzp. 95 - 98°, welche in heissem Wasser, Alkohol, und verdünnten Säuren leicht löslich sind, sich aber schwer in Aether, Benzol und Ligroin lösen. Die neutrale Verbindung, welche man aus 2 Mol. Phenyldimethylpyrazolon und 1 Mol. Kamphersäure erhält, bildet weisse Krystalle vom Schmelzp. 98—100°. Dieselben zeigen die gleiche Löslichkeit wie die Krystalle der sauren Verbindung. Beide Präparate besitzen antipyretische und Schweiss hindernde Eigenschaften[2]).

Salicylsaures Dimethylamidophenyldimethylpyrazolon und dessen Darstellung. Amer. Pat. No. 680278 von B. Reuter, übertragen auf die Farbwerke vorm. Meister Lucius & Brüning in Höchst a. M. Salicylsaures 4-Dimethylamido-1-phenyl-2,3dimethyl-

1) Apoth. Ztg. 1901, 782. 2) Chem. Ztg. 1901, 509.

5-pyrazolon wird dargestellt, indem man molekulare Mengen Salicylsäure und 4-Dimethylamido-1-phenyl-2,3-dimethyl-5-pyrazolon zusammen erhitzt. Dieses Salicylat ist ein weisser krystallinischer Körper, welcher sich leicht in Alkohol und Wasser löst, schwer löslich in Aether ist und bei 75—81° schmilzt [1]).

Thiopyrin und Selenopyrin, zwei neue Antipyrinderivate, werden nach A. Michaelis [2]) gewonnen durch Umsetzung von Kaliumsulfhydrat bezw. von Kaliumselenid mit dem sogen. Antipyrinchlorid (Chlormethylat des 1-Phenyl-3-methyl-5-chlorpyrazols). Für das Thiopyrin, das sich leicht mit Jodmethyl verbindet, ist sein Verhalten gegen schweflige Säure charakteristisch; dasselbe wird ferner durch Oxydation in wässriger Lösung mit Chlor in ein indifferentes Dioxyd übergeführt. Aus der Bildungsweise und dem Verhalten des Thio- und Selenopyrins wurde der Schluss gezogen, dass diese Körper dieselbe Constitution besitzen, wie das Antipyrin (sogen. Betaïnformel). Pyrazolone vom Bau des Antipyrins sind danach als 2,5-Oxypyrazole zu bezeichnen.

Darstellung von 1-Phenyl-2,3-dimethyl-5-thiopyrazolon. D. R.-P. No. 122287 von A. Michaelis in Rostock. Zur Darstellung von 1-Phenyl-2,3-dimethyl-5-thiopyrazolon lässt man Metallsulfide oder Metallsulfhydrate auf die Halogenmethylate des 1-Phenyl-3-Methyl-5-chlorpyrazols einwirken. Das 1-Phenyl-2,3-dimethyl-5-thiopyrazolon soll in der Medicin Anwendung finden.

Darstellung eines Jodchloroxychinolins (Jodoformersatz). Da bekanntlich das p-Chlorphenol bedeutend stärkere antiseptische Eigenschaften besitzt, als das Phenol, so konnte man vermuthen, dass das Chlor eine ähnliche, die antiseptischen Eigenschaften verstärkende Wirkung beim Ersatz eines Wasserstoffatoms im o-Oxychinolin, welches an und für sich ein gutes Antisepticum ist, hervorbringen würde. In das bei dieser Substitution entstehende schon bekannte stark riechende ana-Chlor-o-Oxychinolin kann man nun noch ein Jodatom einführen und so eine neue, stark antiseptisch wirkende, geruchlose Substanz erhalten, die das Jodoform überall ersetzen kann. Das Jodchloroxychinolin ist von ganz neutralem Charakter von milder und reizloser und zugleich anhaltender Wirkung, dabei weniger giftig als Jodoform. Behufs Darstellung des Jodchloroxychinolins behandelt man ein Alkalisalz des Chlor-5-oxy-8-chinolins in wässeriger Lösung mit Jodjodkalium oder mit Jodkalium und Hypochloriten. Das Jodchloroxychinolin kommt unter dem Namen *Vioform* in den Handel. D. R.-P. 117767 Baseler Chem. Fabrik [3]).

Essigsaures Beta-Eucaïn. Bisher wurde in der Augenheilkunde als Anästheticum das Eucaïnum B hydrocholricum benutzt. Neuerdings ist von P. Cohn [4]) auch das Eucaïnacetat geprüft worden, welches vor dem Hydrochlorid den Vorzug leichterer Löslichkeit besitzt. Das Salz wurde in zweiprocentiger wässriger Lösung an-

---

1) Chem. Ztg. 1901, 750. 2) Zeitschr. f. angew. Chemie 1901, No. 41; d. Pharm.-Ztg. 1901, 838. 3) Chem. Ztg. 1901, 163.
4) Therap. Monatsh. 1901, No. 11; d. Pharm. Ztg. 1901, 916.

gewendet. Zur Erzielung einer Anästhesie genügen 4—5 Tropfen der zweiprocentigen Lösung. Die Anästhesie war nach drei Minuten vollkommen und hielt 10—15 Minuten an. Störungen, wie nach dem Gebrauch von Cocaïn, wurden nie beobachtet; insbesondere fehlten die Mydriasis, sowie Tensionsänderungen des Bulbus und Schädigungen des Hornhautepithels. Die Lösungen des Eucaïnacetats lassen sich wiederholt aufkochen, ohne in ihrer Wirkung Einbusse zu erleiden.

Die Constitution des Thymins hat Steudel [1]) aufgeklärt. Der niedrige Wasserstoffgehalt des Körpers, dessen empirische Formel $C_5H_6N_2O_2$ ist, liess auf eine cyklische Structur schliessen, zumal das isomere, von Behrend aus Harnstoff und Acetessigester dargestellte Methyluracil (4-Methyl-2,6-dioxypyrimidin) auch ringförmige Gruppirung aufweist. Es liess sich auch thatsächlich im Thymin ein Pyrimidinkern nachweisen, wodurch es in nahe Beziehung kommt zum Harnstoff und dessen Derivaten, die sich auch von einem Pyrimidinringe ableiten lassen. Dann gelang es Verfasser auch direct, durch Oxydation des Thymins zum Harnstoff zu gelangen, und unter Benutzung der Resultate einer von Kossel und dem Verfasser vorgenommenen Chlorirung konnte auch die Gruppirung der übrigen Atome festgestellt werden. Das Thymin erwies sich als 5-Methyl-2,6-dioxypyrimidin. Einen von Ascoli aus Hefenucleïnsäure dargestellten Körper stellt Verfasser als 2,6-Dioxypyrimidin hin; er unterscheidet sich also vom Thymin durch das Fehlen einer Methylgruppe. Aus Fütterungsversuchen ging hervor, dass das Methyluracil den Körper unverändert wieder verlässt, während das Thymin in Harnstoff übergeführt wird.

Homologe Cumarone im Theer fanden Stoermer und Boes [2]) bei der Untersuchung einer bei 185—195° herausdestillirten Theerfraction. Es wurden 3 Methylcumarone erhalten. Es ist nicht unwahrscheinlich, dass das Cumaron und seine Homologen ein secundäres Bildungsproduct aus Phenol oder den Kresolen darstellt; Cumaron entstanden durch Condensation von Phenol und Acetylen:

$$C_6H_5 . OH + C_2H_2 = C_6H_4 \langle {O \atop CH} \rangle CH + H_2.$$

Aus einer Theerfraction vom Sdp. 215—225° wurde ein Dimetylcumaron $C_{10}H_{10}O$ erhalten, während den Methylcumaronen die empirische Formel C_9H_8O zukommt.

Zur Kenntniss der isomeren Dimethylcumarone des Steinkohlentheers; von J. Boes [3]).

4. *Aetherische Oele und Riechstoffe.*

Bildung der Terpenverbindungen in den Pflanzen von E. Charabot [4]). Im ersten Theil der umfangreichen Abhandlung

1) Chem. Ztg. 1901, Rep. 18. 2) Ber. d. d. chem. Ges. 1900, 33, 3013.
3) Pharm. Ztg. 1901, 878. 4) Ann. de Chim. et de Phys. (7), 21, 207—88.

verfolgt Verfasser die Veränderungen, welche die zur Gruppe des Linalols gehörenden Verbindungen, in dem Maasse wie die Vegetation fortschreitet, zunächst in ein und demselben Organ und später auf ihrer Wanderung durch die ganze Pflanze erleiden. Er weist nach, dass das Linalol $CH_3 . C(CH_3) : CH_2 . CH_2 . (CH_3)COH . CH : CH_2$, nachdem die Organe, in welchen es sich entwickelt hat, ihr Chlorophyll verloren haben, unter dem Einfluss der freien Säuren Ester und unter Wasserabspaltung Terpene bildet. Diese Umwandlungen vollziehen sich nach folgenden Gleichungen:

$$R . COOH + C_{10}H_{17}OH = R . COOC_{10}H_{17} + H_2O;$$
$$C_{10}H_{17}OH = C_{10}H_{16} + H_2O.$$

Diese Reactionen haben ihren Sitz in den grünen Theilen der Pflanze. Dort vollzieht sich in erster Linie die Deshydratation des Terpenalkohols. Später, wenn die Atmungsthätigkeit die Assimilation überwiegt, erleiden das Linalol oder seine Derivate eine Oxydation und es entsteht Zitral, der dem Geraniol entsprechende Aldehyd $CH_3 . C(CH_3) : CH . CH_2 . CH_2 . C(CH_3) : CH . CHO$. Gewonnen wurden diese Resultate beim Studium der Veränderungen, welche die Terpene in den Früchten von Citrus Bergamia, in dem Lavendel und in den verschiedenen Theilen von Citrus Bigaradia erleiden. Das zweite Kapitel handelt von der in der Pflanze sich vollziehenden Umwandlung der secundären Alkohole in Ester und Ketone. Wenn das Menthol und seine Ester die Blätter verlassen, um in die Blüthe einzutreten, so sieht man, dass diese Verbindungen allmählich zurücktreten und dem Menthon Platz machen:

$CH . CH_3$ — H_2C, CH_2, H_2C, $CH\,OH$ — $CH . CH(CH_3)_2$
Menthol

$CH . CH_3$ — H_2C, CH_2, H_2C, CO — $CH . CH(CH_3)_2$
Menthon

Die Bildung dieses Ketons durch Oxydation des Menthols erfolgt also in den Blüthen, wo die Pflanze in erster Linie athmet. Es lassen sich folgende, allgemein giltige Sätze aufstellen: 1. Während der Assimilationsperiode, vor allem in den Organen, wo die Wirkung des Chlorophylls vorherrscht, bilden sich die Terpenalkohole, die dann einerseits in Ester, andererseits in Terpene übergehen. 2. In den Organen, wo die Athmung die Assimilation überwiegt, gehen die Alkohole und deren Ester durch Oxydation in die entsprechenden Aldehyde und Ketone über. Es müssen demnach nach einer Periode langsamen Wachsthums die Alkohole sich zuerst in Ester und dann in Ketone verwandeln. Während einer Periode lebhaften Wachsthums müssen andererseits von neuem Alkohole entstehen, jedoch ist hier, da in diesem Fall die Assimilation die Athmung überwiegt, die Umwandlung in Ketone eine geringere. Verfasser hat in dieser Hinsicht Absynthöl untersucht, welches in verschiedenen Entwickelungsstadien der Pflanze destillirt worden war und mit diesen Schlussfolgerungen völlig überein-

stimmende Resultate erhalten. In dem dritten Theil der Abhandlung berichtete Verfasser über den Fall, wo ein Oel, z. B. das von Pelargoniumarten, gleichzeitig neben Estern und 2 Terpenalkoholen ein Keton enthält, welches nicht direct einem dieser Alkohole entspricht, aber mit demselben in enger Beziehung steht. Die Ester bilden sich, wie in den übrigen Fällen, während der Wachsthumsperiode. Die Menge des einen Alkohols, des Citronellols $CH_3 . C(CH_3) : CH . CH_2 . CH_2 . CH(CH_3) . CH_2 . CH_2OH$ nimmt während der Vegetation zu. Das Keton, das Menthon, bildet sich in erster Linie während der Blüthe: es entsteht wahrscheinlich aus dem Citronellol, denn Barbier und Bouveault haben bei der Oxydation des Alkohols $C_{10}H_{20}O$ Menthon erhalten.

Bemerkungen über die Metamorphose und Wanderung der Verbindungen aus der Gruppe des Linalols bei den Pflanzen; von Eugène Charabot[1]). Im Verlauf seiner Untersuchungen hat Verf. nachgewiesen, dass das Linalol sich zunächst z. Th. in Ester, z. Th. in Terpene umwandelt, dass also die ersten in der Pflanze vor sich gehenden Umwandlungen dieses Alkohols durch eine Wasserabspaltung verursacht werden, die sich unter dem Einfluss des Chlorophylls vollzieht. Das Oel der Orangenblätter enthält ungefähr 60 % Essigsäureester des Linalols und Geraniols und ungefähr 20—25 % freies Linalol und Geraniol. Die in den Blättern enthaltene Menge Limonen ist dagegen zu Beginn der Vegetation sehr gering. Sobald die Blätter völlig entwickelt und tief grün sind, ruft die Wasserabspaltung nicht mehr die Bildung von Estern, sondern die von d Limonen hervor. Daher besitzt ein Oel, welches aus den Blättern destillirt wurde, bevor diese das Maximum ihrer Färbung besassen, nur ein Drehungsvermögen von —1,30°, anstatt —5 bis —6° des normalen Oeles aus jungen Trieben und Blättern und enthält nur 50 % Ester. Wenn das Oel in die Blüthen gelangt, wird es rechtsdrehend; der Limonengehalt wird dann ein grösserer, während im Gegentheil der Estergehalt (15 %) und der Gesammtalkoholgehalt (50 %) sich verringert. Das Verhältniss des Geraniols zum Linalol scheint sich in der Blüthe vergrössert zu haben. Wenn das Oel auf seiner weiteren Wanderung in die Orangenschaalen gelangt, so steigt der Limonengehalt beträchtlich, während die Alkohole fast völlig verschwinden. Das Linalol geht dabei durch Wasserabspaltung in Limonen, das Geraniol durch Oxydation in Citral über.

Die quantitative *Bestimmung des Anthranilsäuremethylesters in ätherischen Oelen* führt man nach A. Hesse und O. Zeitschel[2]) nach folgendem Verfahren aus: Das zu untersuchende Oel wird in 2—3 Theilen Aether gelöst, die Lösung auf mindestens 0° abgekühlt und dann unter Umrühren tropfenweise ein kaltes Gemisch von 1 Vol. Schwefelsäure mit 5 Vol. Aether zugefügt, bis kein Niederschlag mehr entsteht. Der Niederschlag, der den ge-

---

1) Bull. de la Soc. chim. de Paris (3), 23, 189—91.
2) Ber. d. D. chem. Ges. 1901, 296.

sammten Anthranilsäuremethylester des Oeles als Sulfat enthält, wird bis zur Geruchlosigkeit mit trockenem Aether ausgewaschen. — Das Sulfat wird entweder, bei grösseren Mengen, direct gewogen oder, bei geringen Mengen, in Wasser gelöst, die Lösung filtrirt und durch Titration mit $^1/_2$-Normalkalilauge die Menge der gebundenen Schwefelsäure bezw. des Sulfats bestimmt. Dann wird die Lösung mit überschüssiger alkoholischer $^1/_2$-Normalkalilauge auf dem Wasserbade durch halbstündiges Erhitzen verseift und die unverbrauchte Kalilauge mit $^1/_2$-Normalschwefelsäure zurücktitrirt. Aus der beim Verseifen gebrauchten Anzahl Cubikcentimeter Kalilauge (a) und der angewandten Menge Substanz (s) lässt sich der Procentgehalt (x) des Oeles nach der Gleichung

$$x = \frac{100 \times a \times 0{,}0755}{s}$$

berechnen.

Darstellung synthetischer Blumengerüche unter Verwendung von Anthranilsäuremethylester. D. R.-P. No. 122290 von Ernst Erdmann und Hugo Erdmann in Halle a. S. Bei der Untersuchung des südfranzösischen Orangenblüthenöles (Néroli Pétales, Néroli Bigarade) ist ein noch nicht bekannter, aber für den Geruch und die Eigenschaften dieses ätherischen Oeles charakteristischer, stickstoffhaltiger Bestandtheil aufgefunden worden, es ist dies der Anthranilsäuremethylester. Das natürliche Vorkommen von Anthranilsäuremethylester ist indessen nicht auf Orangenblüthenöl beschränkt; vielmehr scheint dieser Ester in der Natur recht verbreitet zu sein. Er findet sich auch im Pomeranzenöl, sowie in den Riechstoffen der Jasminblüthe (Jasminum grandiflorum). Der Anthranilsäuremethylester ist durch seinen intensiven und sehr anhaftenden Geruch ein ausserordentlich charakteristischer Bestandtheil natürlicher ätherischer Oele, wenn er auch in denselben procentisch nur in geringer Menge vorkommt. Zur Darstellung synthetischer Blumengerüche wird Anthranilsäuremethylester mit Limonen, Citral, Linalool, Rhodinol, Benzylalkohol oder anderen Riechstoffen gemischt.

Die pilzfeindliche Wirkung einiger ätherischer Oele wurde von Th. Bokorny[1]) untersucht und festgestellt. Einige von den untersuchten Oelen wirken noch in Lösungen von 0,01 % schimmelwidrig; 0,01 %iges Eugenol (oder Nelkenöl) verhindert Schimmelbildung; Zimmtaldehyd lässt sogar bei 0,002 % noch keinen Schimmel aufkommen. Carven, Menthol, Citronenöl, Bergamottöl, Terpentinöl, Senföl, Löffelkrautöl zählen auch noch zu den starken Schimmelgiften.

Eine ausführliche Abhandlung über *terpenfreie ätherische Oele* veröffentlichte R. Hefelmann[2]).

Alantöl. Das von Dumas und Gerhardt zuerst untersuchte ätherische Oel der Wurzel von Inula Helenium L. enthält be-

1) Pharm. Centralh. 1901, 159 u. 172. 2) Pharm. Ztg. 1901, 580.

kanntlich eine krystallisirende Substanz, die als Helenin bezeichnet wurde. Spätere Arbeiten von Kallen zeigten, dass diese Substanz ein Gemisch von zwei krystallisirenden Körpern ist, unter denen sich als Hauptbestandtheil eine bei 76° schmelzende Verbindung befindet, die Bredt und Posth als Lacton erkannt und Alantolacton benannt haben. Dem das Alantolacton in geringer Menge begleitenden Körper von höherem Schmelzpunkt, 109 bis 110°, wurde von Kallen die Formel $(C_6H_8O)x$ zugeschrieben und auf ihn der Name Helenin übertragen. J. Sprinz[1]) hat es unternommen, diesen letzteren noch wenig erforschten Körper näher zu untersuchen. Es ergab sich, dass die durch mehrfaches Umkrystallisiren gereinigte Verbindung bei 115° schmilzt und eine dem Alantolacton gleiche procentische Zusammensetzung $C_{15}H_{20}O_2$ aufweist. In seinen chemischen Reactionen verhält sich der Körper ganz wie ein Lacton und wird daher vom Verfasser als Isoalantolacton bezeichnet. Dieses Lacton stellt weisse Krystallprismen dar, die sich in Benzol, Aether, Chloroform und absolutem Alkohol lösen. Aus heisser Natronlauge lässt es sich unverändert umkrystallisiren; sobald es aber längere Zeit, etwa fünf bis sechs Stunden, mit Natronlauge erwärmt wird, geht es in das Natriumsalz der Isoalantolsäure über, die auf Zusatz von Salzsäure ausfällt. Beim Schmelzen verwandelt sie sich unter Wasserverlust wieder in Isoalantolacton.

Anisöl. Die Aufnahme des Anethols an Stelle von Anisöl in die vierte Ausgabe des Deutschen Arzneibuches ist nach Ansicht von Schimmel & Co.[2]) zweifelsohne als Fortschritt zu bezeichnen. Das deutsche Arzneibuch nimmt zwar nicht Bezug auf das optische Verhalten des Anethols, doch muss letzteres unbedingt optisch inactiv sein. Die geringste Drehung der Ebene des polarisirten Lichtes nach der einen oder anderen Richtung weist darauf hin, dass das betreffende Präparat nicht den genügenden Reinheitsgrad besitzt. Dass derartige Producte aber noch häufig im Handel angetroffen werden, geht aus einer Mittheilung von Pancoast und Kebler[3]) über Anisöl und Anethol hervor. Die genannten Verfasser veröffentlichen darin u. A. die von ihnen bestimmten physikalischen Constanten einiger Anethole. Diese zeichnen sich durchweg durch einen sehr niedrigen Erstarrungspunkt aus, ausserdem sind sie theilweise optisch activ und destilliren innerhalb eines beträchtlichen Temperaturintervalles (zwei Muster zwischen 210 bis 235°!). Da die Verfasser einige der untersuchten Anethole als gute Präparate ansprechen, so weisen Schimmel & Co. darauf hin, dass dies wohl nicht der Fall sein dürfte, sondern dass vielmehr Präparate vorgelegen haben, die entweder verfälscht waren oder lediglich durch Fractioniren aus Anisöl dargestellt worden sind. Bezüglich des Erstarrungspunktes haben Schimmel & Co schon wiederholt darauf hingewiesen, dass

---

1) Arch. d. Pharm. 1901, 201. 2) Bericht von Schimmel & Co. 1901, Oct. 3) Amer. Journ. of Pharm. 1901, 356.

sich bei längerer unzweckmässiger Aufbewahrung Oxydationsproducte bilden, die den Erstarrungspunkt erniedrigen und schliesslich die Krystallisationsfähigkeit überhaupt aufheben. Andererseits wird der Erstarrungspunkt vielfach etwas zu niedrig gefunden, weil bei der Bestimmung zu stark unterkühlt wurde. Es dürfte sich empfehlen, hierbei 5° nicht zu überschreiten, da sonst der Erstarrungspunkt wesentlich niedriger gefunden wird als der Schmelzpunkt, während diese doch möglichst nahe bei einander liegen sollten.

Der Erstarrungspunkt des von Schimmel & Co. frisch dargestellten Anethols liegt stets bei 21° und darüber, während der Schmelzpunkt sich zwischen 22,5 bis 22,7° bewegt, während von anderer Seite der Schmelzpunkt des Anethols mit 22° angegehen worden ist.

Ueber ein *Isomeres des Anethols* berichteten Behal und Tiffeneau[1]). Lässt man Methylmagnesiumjodid auf Anissäureäthylester einwirken, so erhält man neben p-Pseudopropenylanisol gleichzeitig sein Dimeres:

$$CH_3 . O . C_6H_4 . CO_2C_2H_5 + 2JMgCH_3$$
$$= CH_3 - O - C_6H_4 - \underset{\displaystyle CH_3}{\overset{|}{C}} = CH_2 + MgO + MgJ_2 + C_2H_5OH.$$

Das so gebildete Propenylanisol condensirt sich und verdoppelt sein Molekül. Man trennt die beiden Körper mittelst Wasserdampfes, nur das Monomere ist dabei flüchtig. Das p-Pseudopropenylanisol stellt bei 32° schmelzende Krystalle dar, es siedet bei 222° unter gewöhnlichem Druck. Das Dimere krystallisirt aus absolutem Alkohol in sehr schönen, zu Büscheln gruppirten Nadeln. Es ist geruchlos und schmilzt bei 58°. Es destillirt im Vacuum unverändert über, unter gewöhnlichem Druck spaltet sich das Dimere beim Erhitzen in das Monomere. Die Verf. liessen auf das Propenylanisol Jod und Quecksilberoxyd in Gegenwart von Alkohol einwirken. Der erhaltene Körper unterscheidet sich von dem von Bougault aus Anethol aus derselben Reaction erhaltenen Aldehyd. Die Verf. theilen ihrem Product die Formel $CH_3 . O . C_6H_4 . CH_2 . CO . CH_3$ zu. Es liegt eine Umwandlung der Pseudopropenylkette in die Propylkette vor. Ferner besitzt nach den Verf. das Anethol eine Propylenkette und keine Trimethylenkette, wie Bougault angenommen hat. Vanillin giebt mit Aethylmagnesiumjodid Isoeugenol.

Basilicumöl. P. van Rumburgh fand im Basilicumöl neben 30 bis 40 % Eugenol einen neuen Körper, von der Zusammensetzung des Terpens $C_{10}H_{16}$, den er Ocimen genannt hat. Dasselbe zeichnet sich dadurch aus, dass es begierig Sauerstoff aufnimmt und dabei verharzt. Beim Erhitzen an der Luft steigt der Siedepunkt von 176 bis 178° bis auf 195°[2]).

1) Chem. Ztg. 1901, 259.
2) Bericht von Schimmel & Co. 1901, April.

Bitterfenchelöl. E. Tardy hat im französischen Bitterfenchelöl eine krystallisirte Verbindung vom Schmelzpunkt 213° aufgefunden; er spricht die Vermuthung aus, dass dies ein kumarinähnlicher Körper sein könne, der durch Einwirkung von Anisaldehyd auf Anis- und Essigsäure sich gebildet habe. Beim Fractioniren einer grösseren Menge französischen Bitterfenchelöles beobachteten Schimmel & Co., dass sich in den höheren Fractionen sowie auch im Destillationsrückstande feine Kryställchen ausschieden, die durch Absaugen und Waschen mit Petroläther von anhaftendem Oel leicht befreit werden konnten. Durch Umkrystallisiren aus Essigester erhielten Schimmel & Co. den Körper in fast rein weissen, breiten Nadeln, aus Alkohol dagegen in gezähnten derben Krystallen vom Schmelzpunkt 164 bis 165°. Es ist dies offenbar nicht die Tardysche Verbindung, sondern ein anderer Körper, von dem es noch zweifelhaft ist, welcher Classe er angehört; vielleicht handelt es sich um ein Oxydationsproduct eines der im Bitterfenchelöl enthaltenen Bestandtheile [1]).

Bitterkleeöl; von H. Haensel [2]): Zur Darstellung des bis jetzt noch nicht bekannten Bitterkleeöles (Ol. Trifolii fibrini) wurden die während der Blüthezeit gesammelten und getrockneten Blätter von Menyanthes trifoliata verwendet. Es resultirte ein ätherisches Oel von hellbrauner Farbe, welches bei gewöhnlicher Temperatur fest ist und krystallinische Structur zeigt. Der Geruch des Oeles ist angenehm, stark aromatisch, etwas an das Oleanderblätteröl erinnernd; der Geschmack ist aromatisch, brennend. Lackmuspapier wird durch das Oel schwach geröthet. Bei 37,5° C. schmilzt es zu einer hellbraunen, klaren Flüssigkeit. Mit concentrirter Schwefelsäure färbt sich das Oel dunkelbraun, mit concentrirter Salpetersäure hellbraun, in heisser alkoholischer Kalilauge ist es mit dunkelgelber Farbe klar löslich. Auf Papier giebt das Bitterkleeöl einen auch in der Wärme nicht völlig verschwindenden Fettfleck. Kocht man das Oel mit concentrirter wässeriger Kalilauge, so erhält man einen voluminösen hellbraunen Niederschlag, welcher in Wasser trübe löslich, in Alkohol klar löslich, unlöslich dagegen in Aether ist. Mit letzterem geschüttelt, nimmt der Niederschlag gelatinöse Consistenz an und bildet nach völligem Verdunsten des Aethers eine braune, zähe, salbenartige Masse. Menyanthin, der in den Blättern des Bitterklees enthaltene Bitterstoff, lässt sich im Bitterkleeöle nicht nachweisen. Die Ausbeute an Oel aus Bitterklee ist sehr gering und beträgt aus dem trockenen Kraute 0,067 %.

Das ätherische Oel der Buccoblätter besteht nach neueren Untersuchungen von Kondakow und Bachtschiew [3]) im Wesentlichen aus Kohlenwasserstoff, Keton und Diosphenol. Die besten Oele enthalten annähernd 10 % von Kohlenwasserstoffen von angenehmen Citronengeruch, welche ein Gemenge von Rechts-Limonen

1) Bericht von Schimmel & Co. 1901, April. 2) Bericht von H. Haensel 1901, I. 3) Journ. f. prakt. Chem. 1901, No. 2.

und Dipenten darstellen, ferner 60 % Keton (Menthon), 20 % Diosphenol vom Schmelzpunkt 82°, 5 % Harze und 5 % andere Beimengungen. Je höher das specifische Gewicht und je geringer das Brechungsvermögen des Oeles ist, um so grösser erscheint der Diosphenolgehalt.

Ueber einen krystallinischen Bestandtheil des Calmusöles berichteten H. v. Soden und W. Rojahn[1]). Die Verff. haben die höchstsiedenden Antheile eines galizischen Kalmusöles mit alkoholischer Kalilauge verseift und der fractionirten Destillation im Vacuum unterworfen. Eine bei 150° unter sehr niedrigem Druck destillirende Fraction hatte nach mehrmonatlichem Stehen an einem kühlen Orte eine geringe Menge farbloser Krystalle abgeschieden, welche bei 165—166° schmolzen und nach der Analyse die Zusammensetzung $C_{15}H_{26}O_2$ zeigten. Denselben Körper fanden auch H. Thoms und R. Beckström[2]) in einer hochsiedenden Fraction des Kalmusöles, ausserdem aber noch eine zweite krystallinische Verbindung, welche bei 61° schmolz und sich als identisch mit dem Asaron $C_{12}H_{16}O_3$ oder Allyltrimethoxybenzol erwies, welches bisher nur in dem ätherischen Oel von Asarum europaeum und im Maticoöl aufgefunden wurde.

Ueber die weiteren in Gemeinschaft mit H. Beckström ausgeführten Untersuchungen des Kalmusöles berichtete H. Thoms auf der Naturforscherversammlung zu Hamburg. Die Verbindung $C_{15}H_{26}O_2$, welche als Kalmuskampher bezeichnet wird, stellt einen den Sesquiterpenalkoholen nahestehenden Alkohol dar und geht beim Erhitzen mit 50 %iger Schwefelsäure unter Abspaltung von 2 Mol. Wasser in einen Kohlenwasserstoff von der Formel $C_{15}H_{22}$ über. — Durch Erhitzen einer bei 10 mm Druck und 150—155° übergehenden Fraction des Kalmusöles mit 90 %iger Arsensäure wurde ein Körper erhalten, welcher bei 173—184° schmolz und nach der Analyse ein tripolymeres Asaron darstellte, welches aus reinem Asaron ebenfalls durch Behandlung mit 90 %iger Arsensäure erhalten werden konnte und mit dem Namen Parasaron belegt wurde. Die Bestandtheile, welche von Thoms und seinem Mitarbeiter in den hochsiedenden Antheilen des Kalmusöles bisher gefunden wurden, sind folgende. Essigsäure, Oenanthsäure, Palmitinsäure, Eugenol, Kalmuskampher, Asaron und ein Alkohol $C_{15}H_{24}O$.

Cardamomenöl. Das in den Preisverzeichnissen der Firma Schimmel & Co. aufgeführte Ceylon-Cardamomenöl wird jetzt nicht mehr aus den Samen und Schalen der Elettaria Cardamomum var. β, sondern aus den von den Fruchtschalen befreiten Samen einer anderen Pflanze destillirt. Da diese von Ceylon als „cardamom seeds" in den Handel kommen so ist für das Oel die Bezeichnung Ceylon-Cardamomenöl ebenfalls berechtigt. Es zeigt aber im Geruch und seinem physikalischen Verhalten immerhin einige Abweichungen von dem früher geführten Oele der

1) Pharm. Ztg. 1901, 243. 2) ebenda 285.

Früchte von Elettaria Cardamomum var. β. Nach mehrfachen Bestimmungen besitzt das Ceylon-Cardamomenöl jetzt ungefähr folgende Eigenschaften: Specifisches Gewicht bei 15° 0,9336; Drehungswinkel $\alpha_D + 24° 15'$; Verseifungszahl 109. Das Oel löst sich klar in 3 Volumen 70 %igen Alkohols [1]).

Cassiablüthenöl. Das aus Cassie-Pomade durch Auswaschen mit Alkohol und nachfolgendem Abdestilliren des Lösungsmittels erhaltene ätherische Oel der Cassieblüthe (Acacia farnesiana) enthält, wie Schimmel & Co. [2]) schon früher gefunden haben, beträchtliche Mengen Salicylsäuremethylester. Um auch die anderen Bestandtheile dieses Oeles kennen zu lernen, haben dieselben eine grössere Menge davon dargestellt und es zunächst durch Ausschütteln mit verdünnter Natronlauge vom Salicylsäuremethylester befreit. Der übrig bleibende Theil wurde mittels Wasserdampfdestillation von noch vorhandenen Fetttheilen getrennt und der fractionirten Destillation im Vacuum unterworfen. Bei 12 mm Druck destillirte das Product zwischen 70 und 145°. Der von 120 bis 145° siedende Theil besass einen ausgesprochen veilchenartigen Wohlgeruch und verband sich mit Phenylhydrazin unter Wasserabspaltung. Mit p-Bromphenylhydrazin in Eisessiglösung wurde eine in Blättchen krystallisirende Verbindung erhalten, die in heissem Wasser unlöslich ist und sich durch vorsichtiges Umkrystallisiren aus Methylalkohol rein weiss gewinnen liess. Die Substanz erwies sich als sehr leicht zersetzlich und ging zuweilen nach einiger Zeit in eine braune, schmierige Masse über. Der Schmelzpunkt der weissen Krystalle wurde immer zwischen 103 und 107° gefunden. Aus den Reactionen und dem Veilchen-Aroma geht hervor, dass sich in den höher siedenden Fractionen des Cassieöles wahrscheinlich ein dem Ionon verwandtes Veilchenketon befindet. Um dasselbe zu reinigen, wurde die Fraction 120 bis 145° mit Phenylhydrazin erwärmt, mit Wasserdampf destillirt und das zurückbleibende Phenylhydrazon mit Schwefelsäure zersetzt. Bei der darauf folgenden Wasserdampf-Destillation ging ein Oel über, das im Vacuum bei 15 mm zwischen 130 bis 140° destillirte und starken Veilchengeruch besass; der Siedepunkt schien ungefähr bei 133° zu liegen. Die Fraction gab mit p-Bromphenylhydrazin die bei 103 bis 107° schmelzende Verbindung. Die Brom-Bestimmung der leicht zersetzlichen Substanz lieferte noch keine constanten Werthe. Mit Semicarbazid wurde aus derselben Fraction ein in Aether schwer löslicher, aus heissem Alkohol in feinen weissen Prismen krystallisirender Körper erhalten, der vielleicht das Semicarbazon des Ketons darstellt. Der Schmelzpunkt der durch Umkrystallisiren aus Alkohol gereinigten Substanz wurde bei 200° gefunden. Aus den niedriger als die Keton-Fraction siedenden Antheilen liess sich mit Phtalsäureanhydrid ein Alhoholgemisch isoliren, in welchem Benzylalkohol vorhanden zu sein scheint. Mit Phenyl-

1) Bericht von Schimmel & Co. 1901, Oct. 2) ebenda 1901, April.

isocyanat entstand ein bei 77° schmelzendes Urethan, dessen Schmelzpunkt nach dem Vermischen der Substanz mit Benzylphenylurethan sich nicht veränderte.

Atlascedernöl wird nach Schimmel & Co.[1]) aus dem Holze der Atlasceder, Cedrus atlantica Manetti, dargestellt in der botanischen Versuchsstation in Algier. Das Oel stellt eine dickliche, hellbraune, balsamisch riechende Flüssigkeit vom specifischen Gewicht 0,9517 dar; Drehungswinkel $\alpha_{D20°} = +48° 16'$; $n_{D20°} = 1,51487$. Es ist klar löslich in 3 bis 4 Theilen 90 %igen Alkohols, bei weiterem Zusatz tritt jedoch eine geringe Trübung ein. Nach dem Acetyliren findet man die Verseifungszahl 40,6, die 16,6 % eines Alkohols $C_{15}H_{26}O$ entsprechen würde.

Convallariablätteröl. Das Oel der Blätter von Convallaria majalis scheidet sich zunächst mit lebhaft grüner Farbe ab, nimmt aber an der Luft bald eine grünlich-braune Färbung an. Der Geruch ist angenehm aromatisch, der Geschmack gewürzhaft brennend, die Reaction sauer. Bei gewöhnlicher Temperatur ist das Oel fest, und zwar zeigt es krystallinische Structur, der Schmelzpunkt liegt bei 40,5° C., bei 120° beginnt es zu sieden. Auf Papier giebt es einen auch in der Wärme nicht völlig verschwindenden Fettfleck und ist in Aether, Alkohol und heisser alkoholischer Kalilauge leicht löslich. Presst man das Oel zwischen Fliesspapier, so erhält man eine gelbliche Masse, welche aus absolutem Alkohol in glänzenden, weissen Blättchen krystallisirt. Diese besitzen schwachen, angenehmen Geruch und schmelzen bei 61° C. Durch Elementaranalyse dieser Blättchen wurde deren Zusammensetzung zu $C_{20}H_4O_5$ ermittelt. Die Blätter enthalten 0,058 % Oel. Extrahirt man das zum Pressen benutzte Fliesspapier mit Aether, so resultirt nach dem Verdunsten desselben der flüssige Bestandtheil des Oeles mit brauner Farbe und dem starken Geruche des Convallariablätteröles, er ist also der Träger des Aromas[2]).

Terpenfreies Cubebenöl wurde von H. Haensel[3]) dargestellt. Dasselbe zeigte im Vergleich zum gewöhnlichen Oel folgende Eigenschaften:

	2 Fabrikationen		Kubebenöl	Terpene aus Kubebenöl
	Terpenfreies Kubebenöl	Terpenfreies Kubebenöl		
Specifisches Gewicht bei 15° C.	0,94095	0,9428	0,9383	0,8662
Polarisation 100 mm bei 20° C.	— 10,09	— 10,05	— 10,25	— 15,45
Brechungsindex bei 20° C. (Abbés Apparat)	1,4981	1,4981	1,4961	1,4776

1) Bericht von Schimmel & Co. 1901, April.
2) H. Haensel's Bericht 1901, II. 3) ebenda.

Ein Eucalyptusöl mit 60 % Geranylacetat wurde von H. G. Smith beschrieben. Das Oel von Eucalyptus macarthuri, bekannt in Sydney unter dem Namen Paddy's River Box, enthält 60 % Geranylacetat, 10,64 % Geraniol, kein Eucalyptol oder Phellandren, wohl aber Eudesmol. Letzteres ist in dem sonst ganz ähnlichen Oel von Darwinia fascicularis nicht enthalten. Das Geraniol erhält man aus dem Acetat durch kalte Verseifung mit alkoholischem Kali besonders rein. Das über die Calciumchloridverbindung gereinigte Geraniol war farblos; Siedepunkt 224—225°, specifisches Gewicht bei 20° 0,885. Das ursprüngliche Oel, specifisches Gewicht bei 15° 0,9245, löst sich klar in 2 Vol. 70 %igem Alkohol und zeigt im 100 mm-Rohr eine Drehung von + 3,6°. [1])

Terpenfreies Eucalyptusöl und gewöhnliches Eucalyptusöl zeigen nach Angaben von H. Haensel [2]) folgende Unterschiede:

	Eucalyptusöl	Terpenfreies Eucalyptusöl	Terpene aus Eucalyptusöl
Spec. Gewicht bei 15° C. . .	0,9122	0,9382	0,8677
Polarisation bei 100 mm 20° C.	— 4,46	— 1.72	— 18,07
Brechungsindex 20° C. . . .	1,4667	1,4679	1,4766
Refractometerzahl Zeiss-Wollny 20° C. . . .	61,3	63,1	77,2

Die Menge der entfernten Terpene betrug 17 %.

Fenchon. H. Czerny [3]) brachte neue Beiträge für die Aehnlichkeit zwischen Fenchon und Kampher, worauf schon Wallach hingewiesen hat. Das Fenchon giebt ein Oxim, das wie das Kampheroxim durch verdünnte Säuren in ein Nitril verwandelt wird. Durch Verseifung desselben entsteht die der Kampholensäure völlig entsprechende Fencholensäure. Kampher lässt sich zu Borneol reduciren und dieses kann in Bornylchlorid und Kamphen übergeführt werden. Fenchon giebt Fenchylalkohol, Fenchylchlorid und Fenchen. Fenchon wird von Brom weniger leicht angegriffen, als Kampher. Bei Einwirkung von Brom unter Druck bei 100° entsteht als Hauptproduct Monobromfenchon $C_{10}H_{15}BrO$ als ein dickes Oel. Digerirt man dieses mit alkoholischem Kali, so entsteht als Hauptproduct Fencholensäure $C_{10}H_{16}O_2$. Das Bromfenchon ist mit Wasserdämpfen ziemlich schwer flüchtig. Die daraus erhaltene Fencholensäure ist identisch mit der von Wallach durch Verseifung des Fenchonitrils mit Schwefelsäure erhaltenen. — Durch Behandlung von in Phosphortrichlorid gelöstem Fenchon mit Brom erhielt Czerny einen Körper $C_{10}H_{15}Br_3$, den er als Tribromfenchan bezeichnet, da er als ein Substitutionsproduct des dem Fenchon zu Grunde liegenden Kohlenwasserstoffes Fenchan betrachtet werden kann.

1) Chem. Centralbl. 1901, I. 319. 2) H. Haensel's Bericht 1901, III.
3) Ber. d. D. chem. Ges. 1900, 2287.

Aetherisches Galbanumöl; von H. Thoms und B. Molle[1]. Die Verff. untersuchten 1 kg ätherischen Galbanumöls, das als Nebenproduct bei der Reinigung grösserer Mengen von Galbanum erhalten worden war. Letzteres war in Alkohol gelöst und das Filtrat vom Alkohol durch Destilliren wieder befreit worden. Das ätherische Oel scheidet sich beim Verdünnen mit Wasser aus. Verf. fanden die Vermuthung, dass ein Terpen oder Terpengemisch vorlag, bestätigt. Das Oel wurde dreimal mit 4 %iger Natriumcarbonatlösung und Aether geschüttelt, von der wässerigen Flüssigkeit getrennt, mit Kaliumcarbonat getrocknet, vom Aether befreit und der fractionirten Destillation unterworfen. Fast die gesammte Flüssigkeitsmenge ging unter 16—17 mm Druck bei 55,5 bis 60° über. Als Rückstand hinterblieb eine dickflüssige, gelbe, anfangs klare, später trübe, eigenartig nach Galbanum riechende Masse, die mit Aether verdünnt, beim Ueberleiten von Bromdämpfen eine grünliche bis blaue Färbung annahm. Der Rückstand war nicht unzersetzt destillirbar und vermuthlich nur mechanisch übergerissen bei der Trennung des Alkohols von der alkoholischen Galbanumlösung. Das Destillat wurde bei gewöhnlichem Druck fractionirt. Die Flüssigkeit ging bei 160—165° über. Das mit Hülfe des Vacuums erhaltene Oel polarisirte in 100 mm-Rohr + 15,67°. Bei Sättigung mit Salzsäuregas wurden aus Alkohol Krystalle mit dem Schmp. 125° und dem Erstp. 124° erhalten, die wie Pinenmonochlorhydrat rochen. Beim Behandeln mit Amylnitrit, Eisessig und Salzsäure (1,19) resultirte Pinennitrosochlorid. Es ergiebt sich hieraus, dass den Arbeiten Flückigers entsprechend das Terpen des Galbanumöls mit d-Pinen identisch ist.

Galgantöl aus den Wurzeln von Alpinia officinarum zeigte nach Untersuchungen von H. Haensel[2] die folgenden, von den Litteraturangaben z. Th. abweichenden Zahlen: Spec. Gewicht bei 15° C. 0,9135 (Schimmel & Co. 0,915 bis 0,925), Polarisation im 100 mm-Rohr bei 20° C. — 4,04 (Sch. & Co. — 1,3 bis — 3,3), Refractometerzahl (Zeiss-Wolny) 20° C., Na-Licht 79,9, Brechungsindex, 20° C., Na-Licht 1,4782. Ein Volumen des Oeles löste sich in 6,1 Vol. 80 %igem Alkohol (nach Sch. & Co. in 10—20 Gewichtstheilen) und in 0,22 Vol. 90 %igem Alkohol.

Hesperideen-Oele. Bergamottöl. Ueber ein neues eigenartiges Verfälschungsmittel hat Gulli Mittheilungen gemacht; dasselbe besteht aus Terpentinöl, durch welches ein Strom von Salzsäuregas geführt worden ist; dadurch soll es Eigenschaften erlangen, welche bei der Prüfung des Bergamottöles mittelst Verseifung einen hohen Estergehalt des damit verfälschten Bergamottöles vortäuschen. Schimmel & Co. ist ein derartig verfälschtes Bergamottöl noch nicht vorgekommen. Zum Nachweis dieser Verfälschung prüft man (ähnlich wie bei der Untersuchung des Bittermandelöles auf

1) Ber. d. D. pharm. Ges. 1901, S. 90.
2) Bericht von H. Haensel, 1901.

Chlorgehalt) die Verbrennungsproducte eines solchen Oeles auf die bei der Verbrennung gebildete Salzsäure [1]).

Ueber einen neuen krystallinischen Bestandtheil des Bergamottöles berichteten H. v. Soden und W. Rojahn [2]). Bekannt als krystallinische Verbindung aus dem Bergamottöl ist bereits das Bergapten. Aus den Destillationsrückständen erhielten die Verfasser noch eine neue krystallinische Verbindung, die sie Bergaptin nennen. Dieselbe krystallisirt aus Petroläther in weisslichen Blättchen, die bei 59,5° schmelzen und in Aether, Alkohol, Chloroform leicht löslich sind. Das Bergaptin addirt leicht Brom und dürfte eine cumarinähnliche Gruppe enthalten; freie Phenol- und Methoxylgruppen sind nicht darin vorhanden [2]).

Die Citronenöl-Industrie; von H. E. Burgess und J. F. Child [3]). Das Citronenöl wurde anscheinend zuerst von Indianern gewisser nördlicher Districte gewonnen. Den Juden war es schon zur Zeit der babylonischen Gefangenschaft bekannt; die Griechen und Römer schätzten es als Parfüm. In Frankreich wird ums Jahr 1640 von Limonade geredet. Gegenwärtig werden Citronenbäume hauptsächlich in Sicilien, an den Küsten des mittelländischen Meeres und in Portugal cultivirt. Sie gedeihen am besten auf dem Boden und in dem lockeren Geröll von Gebirgsabhängen. Der junge Baum ist nicht sehr fruchtreich. Bis zum Alter von 15 bis 20 Jahren liefert ein Baum etwa 1000 Früchte, ein ausgewachsener Baum 3000 bis 5000 Stück. Die Gewinnung von Citronenöl ist die Hauptindustrie Siciliens. Die Citronen werden gesammelt, wenn sie fast reif sind. Man trennt die Schale von der Pulpa, indem man die Frucht quer durchschneidet oder durch zwei Längsschnitte in drei Stücke trennt. Das Oel wird aus den Schalen ausgepresst und in Schwämmen aufgefangen, die man dann in Wasser ausdrückt. Das Oel scheidet sich auf dem Wasser ab und wird dann abgehoben. Diese Operationen geschehen ausschliesslich mit der Hand. Man hat zwar Maschinen für diese Zwecke eingeführt, doch ist das mittelst derselben gepresste Oel von geringerer Qualität. 1000 Stück Citronen liefern etwa 420 bie 480 g Oel. Ein Arbeiter kann täglich 12000 Citronen verarbeiten; er wird dafür mit $2^1/_2$ Lire abgelohnt. Das specifische Gewicht des Oeles ist je nach der Jahreszeit, in welcher die Früchte geerntet werden, verschieden. In der letzten Saison schwankte dasselbe zwischen 0,8536 und 0,8588 — die britische Pharmakopöe verlangt 0,857 bis 0,860. (Das D. A.-B. IV 0,858 bis 0,861). Der Geruch des Citronenöls ist auf den Gehalt an Aldehyden zurückzuführen. Als hauptsächlichste Verfälschungsmittel sind fremde Terpene, Terpentinöl, Stearin und Cedernholzöl anzuführen. Die ersteren lassen sich schwer nachweisen, hingegen lässt sich ein Gehalt an Terpentinöl leicht erkennen; trotzdem findet es ausgedehnteste Verwendung zur Verfälschung des Citronen-

1) Bericht von Schimmel & Co 1901, Oct.
2) Pharm. Ztg. 1901, 778. 3) d. Apoth. Ztg. 1901, 895.

öls. Die Zukuft des Handels von Sicilien hängt von der Fürsorge des Staates ab zur Verhinderung der Einfuhr colossaler Mengen von Terpentinöl, die zu keinem anderen practischen Zwecke Verwendung finden als zur Verfälschung von Citronenöl. Das Drehungsvermögen variirt von + 58° 30′ bis 63° 12′. Nach fractionirter Destillation weicht das Drehungsvermögen des Destillates von demjenigen des ursprünglichen Productes um mehr als 2° ab. Die Refraction beträgt 1,4754 bis 1,4771. Der Gehalt an Citral ist sehr wechselnd. Das von Terpenen befreite Oel findet vielfach zur Bereitung von Brauselimonaden Anwendung. Der Preisunterschied zwischen terpenhaltigen und terpenfreien Citronenölen ist nicht gross; die Kosten für die Trennung der Terpene werden dadurch gedeckt, dass die letzteren von den „harmlosen" Siciliern zur Herstellung von „reinem" Citronenöl benutzt werden. Das specifische Gewicht von terpenfreiem Citronenöl beträgt 0,896 bis 0,898, die optische Drehung — 6° 28′ bis 8° 6′, die Refraction 1,476 bis 1,479. Das Auspressen des Oeles geschieht in einem verdunkelten Raume, da man in Sicilien annimmt, dass helles Licht schädigend auf die Qualität des Oeles einwirkt.

Citronenöl. H. E. Burgess[1]) stellt an Citronenöl folgende Anforderungen: Spec. Gewicht bei 15° C. 0,8513, Refraction N_D bei 20° C. 1,4750, Optische Drehung α_D (100 mm) + 80° 13′. Beim Fractioniren unter vermindertem Drucke gehen zunächst 12 % mit dem Drehungsvermögen + 86° 30′ über, dann folgt der Hauptantheil (80 %), welcher das Drehungsvermögen + 85° 30′ zeigt, während die letzten 5 % nur noch ein solches von + 13° 30′ besitzen. Der Hauptheil besteht nach den Untersuchungen des Verf. aus Limonen mit geringen Mengen Citral. Das ursprüngliche Oel enthielt von letzterem Körper 5,7 bis 6,2 %. Der beim Fractioniren des Oeles verbleibende Rückstand lieferte nach dem Aufnehmen mit Chloroform und Umkrystallisiren aus Alkohol Krystalle vom Schmelzpunkt 145° C., deren Analyse zu der Formel $C_{18}H_{18}O_6$ führte. Das vom Verfasser untersuchte Oel, welches nach seinen Angaben besonders gepresst wurde (in Sicilien), weicht in seinen Eigenschaften wesentlich von den im Handel befindlichen Sorten ab. Die Bezeichnung „Essence de Citron" in Frankreich und Sicilien hat zu irrthümlichen Auffassungen geführt, echtes Citronenöl ist „Essence de Cedrat". Der grösste Theil des nach England eingeführten sogen. Citronenöles soll ein Gemisch aus Citronen- und Verbenaöl sein, dem eine Spur Rosenöl zugesetzt ist.

Citronenöl. Die von Dowzard vorgeschlagene Bestimmung der Viscosität zur Erkennung von Verfälschungen des Citronenöles hat nach Versuchen von Schimmel & Co.[2]) wenig befriedigende Resultate ergeben.

Als *Reagens auf Citral* und andere alkoholische oder alde-

1) The Analyst. 1901, 260.
2) Bericht von Schimmel & Co. 1901, April.

hydische Bestandtheile ätherischer Oele verwendet H. E. Burgess eine Lösung von 10 g Mercurisulfat in 100 cc 25 %iger Schwefelsäure. 5 cc dieses Reagens werden mit 2 cc der zu prüfenden Substanz geschüttelt; Citral liefert hierbei eine rasch wieder verschwindende hellrothe Färbung, während sich gleichzeitig eine obenauf schwimmende weissliche Verbindung bildet. Linalylacetat zeigt eine glänzend violette Färbung, die beständig ist und Linalool liefert eine tief violette Färbung [1]).

Das *Citropten*, ein krystallinischer Bestandtheil des Citronenöles wurde von E. Schmidt [2]) von neuem untersucht. Das Citropten ist in den Rückständen der Citronenöldestillation enthalten und krystallisirt aus denselben beim Stehen aus. Zur Isolirung des Citroptens aus den Rückständen wurden letztere mit dem 3—4fachen Volum Aether aufgeweicht, wodurch die Hauptmenge derselben in Lösung ging, wogegen ein anderer, das Citropten etc. enthaltender Theil, ungelöst blieb. Beim ruhigen Stehen setzte sich das Citropten als eine schwere, körnig-krystallinische Masse zu Boden, so dass die darüber stehende braune Flüssigkeit abgegossen und die auf dem krystallisirten Producte lagernden, amorphen, gallertartigen Massen durch Abschlämmen leicht davon getrennt werden konnten. Die weitere Reinigung erfolgte zunächst durch Umkrystallisiren aus einem Gemisch von Aceton und Methylalkohol, später durch Umkrystallisiren aus verdünntem Alkohol, unter Anwendung von wenig Thierkohle.

Das Citropten resultirte auf diese Weise in langen farblosen Nadeln oder in säulenförmigen, farblosen Krystallen, die je bei 146 bis 147° C. schmolzen und bei höherer Temperatur zum grössten Theil unzersetzt sublimirten. In siedendem Wasser waren die Krystalle nur wenig löslich; leichter lösten sich dieselben in Alkohol, Methylalkohol, Chloroform und Aceton. In Aether, Petroleumäther und Ligroin war die Verbindung nur wenig löslich. Die alkoholische Lösung zeigte schön blau-violette Fluorescenz, jedoch neutrale Reaction. Von verdünnter Kalilauge wurde die Verbindung in der Kälte nicht gelöst; erst beim längeren Kochen trat Lösung ein. Mineralsäuren schieden aus letzterer Lösung einen krystallinischen Niederschlag aus, der nach dem Auswaschen und Trocknen bei 100° in dem Schmelzpunkt und in den Eigenschaften mit dem unveränderten Citropten übereinstimmte. Concentrirte Schwefelsäure löst das Citropten, wie bereits Crismer angiebt, mit schön gelber, auf Zusatz von wenig Salpetersäure allmählich in ein sehr beständiges Grün übergehender Farbe. Durch einen etwas grösseren Zusatz von Salpetersäure geht die gelbe Farbe der Lösung in Schwefelsäure in Roth über. Durch Zusatz von wenig Kaliumpermanganatlösung (1:100) geht die gelbe Farbe der Lösung des Citroptens in Schwefelsäure ebenfalls allmählich in Grün über.

Die Analyse des Citroptens ergab Zahlen, welche nicht mit

1) The Analyst. 2) Apoth. Ztg. 1901, 619.

der von Crismer aufgestellten Formel $C_{10}H_{10}O_4$ wohl aber mit der Formel $C_{11}H_{10}O_4$ übereinstimmten, welche von Tilden dem Limettin zugeschrieben wurde. Die Molekulargewichtsbestimmung ergab ebenfalls für die Formel $C_{11}H_{10}O_4$ stimmende Zahlen. Das Citropten enthält zwei Oxymethylgruppen und die weitere Untersuchung ergab, dass dasselbe den Charakter eines Säureanhydrids bezw. Laktons besitzt und der Gruppe der Dioxycumarine nahesteht. Ausser dem Citropten wurde aus den Rückständen des Citronenöles noch ein bei 89° schmelzendes Phenol isolirt.

Zwei neue Substanzen im Citronenöl wurden von H. E. Burgess [1]) aufgefunden. Wenn 3 oder 4 Liter der Terpene, welche während der Destillation von Citronenöl gewonnen werden, mit einer kalten Lösung von Natriummetabisulfit geschüttelt werden, so bildet sich eine kleine Menge einer krystallinischen Verbindung, welche abgeschieden und mit Alkohol und Aether gewaschen werden kann. Dieselbe giebt nach ihrer Zersetzung in gewöhnlicher Weise einen Aldehyd, dessen Constanten sich sehr von denjenigen des Citrals unterscheiden. Die Substanz hat einen ähnlichen Geruch wie Kokosnussöl. Beim Schütteln des Aldehyds mit Wasserstoffsuperoxyd und Aetznatronlauge wird derselben zu einer festen Form polymerisirt und kann aus Alkohol umkrystallisirt werden. Man erhält aus dem Aldehyd ein Oxim, das bei 35° schmilzt, und bei der Oxydation mit Permanganat eine ölige Säure. Anscheinend existirt derselbe Aldehyd im Orangenöl. Eine krystallinische Substanz wurde ferner erhalten, als 1 Liter Aceton mit 1 Liter Citronenöl zusammen geschüttelt und danach ca. 200 cc Wasser zugesetzt wurden. Es bildeten sich zwei Schichten, deren untere abgeschieden und 24 Stunden stehen gelassen wurde. In den an der Oberfläche schwimmenden Oelkügelchen bildeten sich kleine Krystalle, die sich aus Alkohol und Aether umkrystallisiren liessen und bei 145° schmolzen. Die alkoholische Lösung zeigt deutlich blaue Fluorescenz. Die Substanz bildet ein krystallinisches Dibromid und wird zu Oxalsäure und Kohlensäure oxydirt.

Methylanthranilsäuremethylester im Mandarinenöl. H. Walbaum [2]) fand schon vor einigen Jahren den Anthranilsäuremethylester als einen Bestandtheil des Orangeblütenöls. Auch das Mandarinenöl, das Oel der Früchte von Citrus madurensis, enthält einen blau fluorescirenden Körper, welchen Walbaum jetzt als den Methylester der Methylanthranilsäure erkannt und aus dem Oele gewonnen hat. Der Methylanthranilsäuremethylester erstarrt im Kältegemisch und schmilzt beim Erwärmen bei 18,5 bis 19,5°, er siedet bei 130–131° und hat 1,120 spec. Gewicht. Der Geruch ist ähnlich dem des Anthranilsäuremethylesters aus Orangenblüthenöl. Der Methylester $C_6H_4<\begin{matrix}NH.CH_3\\COO.CH_3\end{matrix}$ kann auch

1) Chem. Ztg. 1901, 601.
2) Journ. f. prakt. Chem. 1900, 135.

synthetisch dargestellt werden durch Kochen einer methylalkoholischen Lösung der Methylanthranilsäure mit Schwefelsäure und nachfolgende Zerlegung des Estersalzes mit Sodalösung.

Neroliöl. Hesse und Zeitschel haben die Walbaum'sche Methode zur Abscheidung von Anthranilsäuremethylester, eines Bestandtheiles des Neroliöles und anderer Oele, in folgender Weise zur quantitativen Bestimmung umgearbeitet. Das zu untersuchende Oel wird in Aether gelöst, abgekühlt und mit einem Gemisch von concentrirter Schwefelsäure in Aether versetzt, wobei der gesammte Anthranilsäureester des Oeles als Sulfat ausfällt. Das erhaltene Salz wird sodann in Wasser gelöst und die Menge des darin enthaltenen Esters durch Titration bestimmt. Das Neroliöl enthält 0,6 % Anthranilsäuremethylester [1]).

Die Zusammensetzung des süssen Pomeranzenschalenöles ist durch neuere Arbeiten von K. Stephan [2]) in folgender Weise festgestellt worden: 96 % Terpene, 1 % sauerstoffhaltige Verbindungen, 3 % Rückstand (beim Abdestilliren des Oeles erhalten). Dieser Rückstand bildet eine wachsartige, bei 67—68° schmelzende Masse, deren gründliche Erforschung noch aussteht. Wahrscheinlich ist es ein schwer verseifbarer Ester. Die von Terpenen und wachshaltigem Rückstand befreiten sauerstoffhaltigen Antheile betragen insgesammt also nicht mehr als 1 %. Das Mengenverhältniss dieser Antheile unter sich stellt sich etwa folgendermaassen: 5,7 % n-Decylaldehyd, 8,5 % Caprylsäureester ($C_{10}H_{17}OOC_8H_{15}$), 7,0 % Nonylalkohol, 39,4 % d-Terpineol, 39,4 % d-Linalool (Coriandrol). Von den fünf hier angeführten Verbindungen sind die ersten vier bei der Ausführung dieser Arbeit neu aufgefunden worden, während das d-Linalool (Coriandrol) von Parry als Linalool im Allgemeinen bereits erkannt worden war. Als bemerkenswerth muss noch hervorgehoben werden, dass zu den wesentlichen Trägern des Pomeranzenaromas gesättigte Körper mit offener Kette, nämlich Decylaldehyd, Nonylalkohol und Caprylsäureester gehören.

Herniariaöl; von H. Haensel [3]). Zur Gewinnung dieses bisher noch nicht dargestellten Oeles wurde das blühend eingesammelte, getrocknete Kraut von Herniaria glabra, einer sehr verbreiteten Paronychiacee, verwendet. Das zerkleinerte Kraut wurde mit Wasserdämpfen abgetrieben. Das gewonnene Oel war zunächst gelb, dunkelte aber an der Luft schnell nach, sodass es schliesslich eine dunkelbraune, feste Masse mit krystallinischer Structur bildet, welche bei 36° C. schmilzt. Es besitzt sehr angenehmen, an Kumarin erinnernden, aromatischen Geruch und Geschmack und zeigt schwach saure Reaction. Mit concentrirter Schwefelsäure färbt sich das Oel rothbraun, mit concentrirter Salpetersäure gelb, mit alkoholischer Kalilauge giebt es in der Kälte eine klare, braune Lösung. Auf Papier hinterlässt das

1) Bericht von Schimmel & Co. 1901, April. 2) Journ. für prakt. Chem. 1900, 523. 3) Bericht v. H. Haensel 1901.

Herniariaöl einen auch in der Wärme nicht völlig verschwindenden Fettfleck. Der Ertrag an Oel ist sehr gering und beträgt 0,0585 % des verwendeten Krautes. Schüttelt man das Oel mit heissem Wasser aus, so giebt letzteres beim Erkalten ein weisses, krystallinisches Pulver ab, aus welchem man durch Umkrystallisiren aus heissem, absoluten Alkohol sehr schöne, völlig farblose, prismatische Säulen und tafelförmige Krystalle erhält. Dieselben besitzen einen schwachen, aber sehr angenehmen kumarinartigen Geruch und Geschmack und schmelzen bei 117,5° C., während der Schmelzpunkt des Kumarins bei 67° C. liegt. In kaltem Wasser sind die Herniariakrystalle fast unlöslich, dagegen leicht löslich in heissem Wasser, Alkohol und Aether. Der Gehalt des Oeles an diesem Körper beträgt 1,4 %.

Herstellung künstlicher Blumengerüche mit Jasmon. Bei der Untersuchung der hochsiedenden Bestandtheile des Jasminblüthenöles wurde in demselben ein neues Keton $C_{11}H_{16}O$ gefunden, welches die Erfinder Jasmon nannten. Das Jasminblüthenöl enthält davon etwa 3 %. Zur Gewinnung des Jasmons werden die im Vacuum (4 mm) über 100° siedenden oder die bei Atmosphärendruck über 200° siedenden Antheile des verseiften oder nicht verseiften Jasminblüthenöles durch Behandlung mit Pikrinsäure von dem in diesen Fractionen gleichfalls befindlichen Indol befreit und das mit Pikrinsäure nicht in Reaction getretene Oel rectificirt und mit Hydroxylamin behandelt. Das so gewonnene Oxim kann von beigemischten Nichtketonen durch Destillation mit Wasserdampf, wobei es später übergeht, oder durch Behandeln mit verdünnten Säuren, in denen es leicht löslich ist, befreit werden. Nach der Entfernung der in der sauren Lösung suspendirten Oeltheilchen durch einmaliges Ausschütteln mit Aether oder Petroläther kann man durch Zusatz von Sodalösung oder anderen alkalischen Reagenzien das reine, bei 45° schmelzende Oxim gewinnen. Beim Behandeln des Oxims mit verdünnten Säuren erhält man das reine Jasmon, welches bei 257—258° unter 755 mm Druck siedet und bei 15° das specifische Gewicht 0,945 besitzt. In Wasser und in organischen Lösungsmitteln ist es löslich. Es hat einen ausserordentlich durchdringenden, in verdünnten Lösungen besonders hervortretenden und dann sehr angenehmen Geruch. Es eignet sich in besonderem Grade zur Darstellung und Verfeinerung von künstlichen oder synthetischen Blumengerüchen. Der Zusatz dieses Stoffes zu anderen Riechstoffen hat zur Folge, dass der Geruch feiner wird und weniger schnell verfliegt. Dazu kommt noch, dass sich der Jasmongeruch den in der Parfümerie benutzten Blumengerüchen ausserordentlich anpasst. D. R.-P. 119890. Heinze & Co., Leipzig [1]).

Ueber die Constitution des α-Jonons veröffentlichte R. Schmidt [2]) einige Mittheilungen. Reines, von *β*-Jonon völlig freies *α*-Jonon

1) Ztschr. f. angew. Chem. 1901, 499.
2) Ber. d. D. chem. Ges. 1900, 3726.

ist erst durch die Beobachtung von Lemme über die verschiedene Zersetzlichkeit der hydrosulfonsauren Salze der beiden Jonone leicht zugänglich geworden. Die Constitution des α-Jonons als normales Glied der α-Cyklocitralreihe lässt sich durch die Formel

$$\begin{array}{l} CH_2-C(CH_3)_2-CH.CH:CH.CO.CH_3 \\ | \qquad\qquad\qquad\quad | \\ CH_2 - - CH = C.CH_3 \end{array}$$

ausdrücken.

Ein von dem grössten Theile der geruchlosen Myristinsäure befreites *Irisöl* haben Schimmel & Co.[1]) dargestellt. Das Oel besitzt infolgedessen etwa die achtfache Concentration wie das natürliche Oel.

Darstellung von Kampher. Das Verfahren gründet sich auf die Einwirkung von Terpentin auf solche Verbindungen, die, wie z. B. Oxalsäure, fähig sind, die COOH-Gruppe in das Molekül des Terpentins eintreten zu lassen, derart, dass ätherartige Derivate entstehen, welche durch passende Oxydation in Kampher übergeführt werden können. Man mischt beispielsweise 5 Theile wasserfreien Terpentins mit 1 Theil wasserfreier Oxalsäure und erhitzt das Gemisch auf Temperaturen, die unterhalb des Siedepunktes des Terpentins liegen, also auf etwa 120—130°. Hierbei tritt Reaction zwischen Oxalsäure und Terpentin unter Bildung eines Gemisches von Kampher und Borneol ein. Die beiden letzteren werden mittelst Wasserdampfes von den etwa entstandenen Nebenproducten getrennt und hierauf zur Ueberführung auch des Borneols in Kampher mit Kaliumchromat und Schwefelsäure oxydirt. Die Reactionen verlaufen in folgender Weise:

$$\begin{array}{ccccccc}
\begin{array}{c} CH_3 \\ | \\ C \\ HC \quad CH \\ H_2C \quad CH \\ C-H \\ | \\ C_3H_7 \\ \text{Terpentin.} \end{array}
& + \begin{array}{c} COOH \\ | \\ COOH \end{array} &
= &
\begin{array}{c} CH_3 \\ | \\ C-OOCHOOC \\ HC \quad CH_2 \\ H_2C \quad CH \\ C-H \\ | \\ C_3H_7 \end{array}
& = &
\begin{array}{c} CH_3 \\ | \\ C \\ H_2C \quad CO \\ H_2C \quad CH_2 \\ C \\ | \\ C_3H_7 \\ \text{Kampher.} \end{array}
& \begin{array}{l} + H_2O \\ \\ + 2CO. \end{array}
\end{array}$$

Die gleichzeitige Bildung des Borneols aus Terpentin unter dem Einflusse der Ameisensäure (welche aus Oxalsäure neben Kohlensäure beim Erhitzen entsteht) wird durch folgende Formeln veranschaulicht:

---

1) Bericht von Schimmel & Co. 1901, April.

```
    CH3                    CH3                        CH3
    |                      |                          |
    C                      C—COOH                     C
HC /\\ CH              HC /\ CH2                H2C /|\ CHOH
   |\ |   +HCOOH =       |\ |            =         | | |        + CO.
H2C \/ CH             H2C \/ CH                 H2C \|/ CH2
   C—H                    C—H                        C
   |                      |                          |
   C3H7                   C3H7                       C3H7
Terpentin.                                        Borneol.
```

Borneol geht unter Eingriff von 1 Atom Sauerstoff und unter Austritt von 1 Mol. Wasser in Kampher über. Franz. Pat. 303812. The Ampère Electr. Chem. Comp.[1]).

Die Constitution des Kamphers kann nach neueren Untersuchungen von O. Aschan[2]) richtig nur nach der Formel von Bredt ausgedrückt werden, also

```
CH2——CH——CH2
|     |     |
| CH3.C.CH3 |
|     |     |
CH2———C————CO
      |
      CH3
```

Im Molekül des Kamphers sind nach Aschan zwei asymetrische Kohlenstoffatome vorhanden.

Darstellung von Camphidon und Camphidin. Durch elektrische Reduction von Kamphersäureïmid $C_{10}H_{15}NO_2$ erhält man einen sauerstoffärmeren und wasserstoffreicheren, Camphidon genannten Körper von der Zusammensetzung $C_{10}H_{17}NO$. Die Reaction verläuft analog der Bildung von Pyrrolidon aus Succinimid, und wie hierbei durch weitergehende Reduction gleichzeitig etwas Pyrrolidin entsteht, so bildet sich auch aus Kamphersäureamid neben dem Camphidon ein noch höher hydrirter Körper, das Camphidin. Der Geschmack des Camphidons ist kühlend und stark bitter; es ist in allen üblichen Lösungsmitteln, ausser kaltem Wasser, leicht löslich. Sowohl das Camphidon, wie auch das Camphidin, sollen wegen ihrer kampherartigen Wirkungen pharmaceutische Verwendung finden. D. R.-P. 126196. C. F. Böhringer & Söhne.

Die Prüfung von *Lavendelöl* nach dem D. A. B. IV; von Schimmel u. Co.[3]). Ein Lavendelöl, welches den von dem Arzneibuch verlangten Estergehalt von 29 bis 30% besitzt, löst sich in 3 bis 3,5 Volumen 68%igen Alkohols und in 3 Volumen 69%igen Alkohols klar auf; erstere Lösung zeigt aber bei grösserem Ueberschuss von Alkohol sogleich eine Opalescenz, während die Lösung in 69%igem Alkohol zunächst klar bleibt, wenn mehr

1) Durch Chem. Ztg. 1901, 163. 2) Lieb. Ann. 326, Heft 2.
3) Ber. v. Schimmel u. Co. 1901, Okt.

Lösungsmittel hinzugefügt wird. Bei den Lavendelölen mit höherem Estergehalt (ca. 40%) treffen die erwähnten Löslichkeitsverhältnisse nicht zu. Hier sind von 68 %igem Alkohol 3,5 bis 4 Volumen zur klaren Lösung nöthig, von 69 %igem 3 bis 3,5 Volumen. Die Lösung in 68 %igem Alkohol zeigt sehr bald eine ziemlich starke Opalescenz und behält dieselbe bei, auch wenn mehr Alkohol zugesetzt wird. Die Lösung in 69 %igem Alkohol bleibt klar, zeigt aber, im Gegensatz zu den esterärmeren Lavendelölen, bei weiterem Zusatz des Lösungsmittels sofort Opalescenz. Es kann daher sehr wohl vorkommen, dass, je nach der Stärke des verdünnten Alkohols und dem Estergehalt des zu prüfenden Lavendelöls, letzteres den Löslichkeitsansprüchen des Arzneibuches nicht genügt, und stets wird dies der Fall sein, wenn bei der Löslichkeitsprüfung der verdünnnte Weingeist den von dem Arzneibuch zugelassenen niedrigsten Alkoholgehalt besitzt. Derartige Erscheinungen wären ausgeschlossen, wenn das Arzneibuch einen verdünnten Weingeist von ganz bestimmter Alkoholstärke einführen würde, z. B. von 70 Volumprocenten. In 2,5 bis 3 Volumen eines solchen Alkohols lösen sich alle Lavendelöle klar auf.

Das bisher noch nicht dargestellte *Oel der Bergmelisse, Melissa Calamintha L.* wurde von Schimmel u. Co.[1]) aus dem frischem blühenden Kraute dieser Pflanze destillirt. Es ist eine ungemein angenehm aromatisch riechende Flüssigkeit vom specifischen Gewicht 0,8759. Der Drehungswinkel, α_D, beträgt bei 16° — 28° 12′, der Brechungsindex, n_D, 1,49507 bei 16°, die Verseifungszahl ist = 4,5. Das Oel löst sich selbst in 10 Theilen 90 %igen Alkohols nicht klar auf.

Ueber das ätherische Oel von Monarda fistulosa; von J. W. Brandel und E. Kremers[2]). Die Verfasser haben bei der fractionirten Destillation des Oeles von Monarda fistulosa aus den zuletzt übergehenden Anteilen nach Entfernung der phenolartigen Bestandtheile das Thymochinon, $C_{10}H_{12}O_2$, in krystallinischer Form gewonnen. Während der Dimethylester dieses Chinons bereits von Sigel im ätherischen Oel von Arnica montana nachgewiesen wurde, war das Vorkommen des Chinons selbst in einem ätherischen Oele bisher nicht constatirt worden. Wahrscheinlich wird es durch Oxydation des Hydrothymochinons gebildet, welches selbst ein Oxydationsproduct des Carvacrols vorstellt. Das Oel von Monarda fistulosa enthält ausserdem Cymen, Carvacrol, Limonen, dasjenige von Monarda punctata Cymen, Thymol und r-Limonen. Beide enthalten einen Alkohol der Formel $C_{10}H_{17}OH$. Ein neuer Bestandtheil wurde auch unter den phenolartigen Körpern des Oeles von Monarda fistulosa aufgefunden; derselbe soll weiter untersucht werden.

Die Eugenolbestimmung im Nelkenöl. Zur Werthbestimmung des Nelkenöles sind in den letzten Jahren verschiedene Methoden

1) Bericht von Schimmel u. Co. 1901, April.
2) Pharm. Rev. 1901, 19, 200.

angegeben worden, u. a. eine solche von Umney, bei welcher eine bestimmte Menge des Oeles mit 10%iger Alkalilauge behandelt wird; aus der Menge des nicht gelösten Oeles, die aus Nichtphenolen besteht, wird der Eugenolgehalt berechnet. Nach den von A. Verley und F. Bölsing[1]) unternommenen Versuchen giebt diese Methode viel zu hohe Resultate, weil durch die starke Lauge auch ein grosser Theil der Terpene in Lösung gehalten wird. Das von Thoms empfohlene Verfahren, bei welchem im Eugenolbenzoat ein krystallisirtes, nur dem Eugenol eigenthümliches Product in wägbarer Form geliefert wird, soll bei Nelkenölen mit abnorm hohem Terpengehalt viel zu niedrige Resultate geben. Verley und Bölsing theilen ein Verfahren mit, welches sich, vorausgesetzt, dass das Oel weder andere Phenole noch Alkohol enthält, zur Werthbestimmung vorzüglich eignen soll. Dasselbe beruht darauf, das Eugenol durch Essigsäureanhydrid in Gegenwart von Pyridin quantitativ verestert wird. Bei Gegenwart von Pyridin tritt nämlich die sonst in der Kälte sehr langsame Reaction zwischen Essigsäureanhydrid und Phenol unter Temperaturerhöhung sehr lebhaft ein, wobei der betreffende Ester entsteht und das frei werdende Halbmolekül Anhydrid sich sofort mit dem Pyridin zu einem neutralen Salze vereinigt: Zur Ausführung der Bestimmung wägt man in ein Kölbchen von 200 cc Inhalt 1—2 g des Nelkenöles, fügt 25 cc der nachstebend beschriebenen „Mischung" hinzu, erhitzt eine Viertelstunde im Wasserbade, versetzt nach dem Erkalten mit 25 cc Wasser und titrirt (mit Phenolphtaleïn) die nicht gebundene Essigsäure zurück. Die „Mischung", aus 120 g Essigsäureanhydrid und 880 g Pyridin bestehend, zeigt bei Verwendung wasserfreier Stoffe keinerlei gegenseitige Einwirkung. Bei Gegenwart von Wasser aber tritt sofort Bildung von Pyridinacetat, welches wieder durch Alkalien in Alkaliacetat und Pyridin zersetzt wird, ein. Beide Körper reagiren nicht gegen Phenolphtaleïn. Der Säurewerth der „Mischung" wird vor dem Versuch durch Titriren mit Halbnormallauge festgestellt. Jedes Molekül absorbirter Essigsäure entspricht 1 Molekül Eugenol. Eine sorgfältige Prüfung der physikalichen Eigenschaften des Nelkenöles, des specifischen Gewichtes, der Polarisation, der Löslichkeit und des Siedepunktes soll der chemischen vorausgehen.

Nigellaöl. Bei der Fabrikation dieser Oele hat Haensel[2]) folgende Beobachtungen gemacht. Zur Verarbeitung gelangte der Samen von Nigella damascena, welchem nach Zerkleinerung das ätherische Oel durch gespannte Wasserdämpfe entzogen wurde. Die Ausbeute belief sich auf 0,256 % und lieferte ein braunes blaufluorescirendes Oel. Hierauf wurde der extrahirte Samen durch hydraulischen Druck von dem fetten Oel befreit, das in der bedeutenden Menge von 12 % gewonnen wurde. Dieses fette Oel ist von dunkelgrüner, glänzender Farbe und besitzt einen

1) Ber. d. D. chem. Ges. 1901, 3359; d. Pharm. Ztg. 1901, 992.
2) H. Haensel's Bericht 1901.

erdbeerartigen Geruch. Sodann wurde der vom fetten Oel befreite Samen nochmals mit gespannten Wasserdämpfen behandelt und hierbei 0,096 % ätherisches Oel erzielt, sodass sich die Gesammtausbeute auf 0,352 % beläuft. Bei Prüfung der beiden ätherischen Oele ergab sich aber, dass nur die zuerst gewonnenen 0,256 % den lieblichen erdbeerartigen Geruch besassen, während das nach der Entfernung des fetten Oeles erzielte Product einen öligen Geruch angenommen hatte. Das zuerst erhaltene Präparat wurde geprüft und hierbei sind die folgenden Zahlen festgestellt worden. Specifisches Gewicht bei 15° C. 0,9072, Polarisation, berechnet aus der Drehung des 12½ fach verdünnten Nigellaöles im 50 mm Rohr bei 20° C. —7,8, Brechungsindex, 20° C. Na.-Licht 1,5582.

Olivenblätteröl wurde von H. Haensel[1]) aus den getrockneten Blättern des Oelbaumes hergestellt. Die Ausbeute betrug 0,04 %; das Oel ist von saurer Reaction, gelb gefärbt, salbenartig und schmilzt bei 26,5°; es besitzt lieblichen Geruch und stark aromatischen Geschmack.

Ueber das ätherische Oel von Orchis militaris; von Ed. Crouzel[2]) Der Verfasser erhielt kleine Mengen dieses Oeles durch Ausziehen der Pflanze mit Aether sowie mit Alkohol von 90 %. Es besitzt eine gelbliche Farbe, hat einen lieblichen, aber sehr kräftigen Geruch, zur näheren Untersuchung reichte die gewonnene Menge nicht aus. Beim Destilliren der getrockneten Pflanze mit Wasser wurde das ätherische Oel zersetzt, und es wurde ein Product erhalten, dessen Geruch in keiner Weise an die Pflanze erinnerte. Der Verfasser glaubt, dass das ätherische Oel von Orchis militaris sowie auch dasjenige von anderen Orchideen für Zwecke der Parfümerie von Bedeutung und Werth sein kann.

Ueber Pfefferminzöle verschiedener Herkunft hat Lifschitz[3]) vergleichende Untersuchungen angestellt deren Ergebnisse er in einer Tabelle zusammengestellt hat. Dem japanischen Oele war künstlich Menthol entzogen worden. Im Geschmack ist das Ol. Menth. pip. „Agricolla" etwas schlechter als das englische, aber bedeutend besser als das deutsche. Die anderen beiden russischen Sorten unterscheiden sich von den englischen durch ein feines Aroma, namentlich das e fol. Menth. alb., was in Zusammenhang mit der Esterzahl und dem Gehalte an gebundenen Menthol steht. (Tabelle siehe nächste Seite.)

Ueber Pfefferminzöl D. A. B. IV und die Farbreactionen desselben; von P. Welmans[4]).

Untersuchungen über die Entstehung der Verbindungen aus der Klasse des Menthols in den Pflanzen; von Eugène Charabot[5]). Zu der vorliegenden Untersuchung benutzte Verf. 4 südfranzösische Pfefferminzöle, die während der verschiedenen Entwicklungsstadien

1) Ber. v. H. Haensel 1901 II.
2) Rép. de Pharm. 1900.
3) Chem. Ztg. 1900, Rep. 366.
4) Pharm. Ztg. 1901, 532 u. 591.
5) Compt. rend. 130, 518.

Bezeichnung	Spec. Gew.	Polarisat. 20,5° C. 100 mm-Rohr	Erstarrungs-punct	Siedepunct	Maumené'sche Probe	Säurezahl	Esterzahl	Verseifungs-zahl	Jodzahl	Löslichkeit in 90%igen Alkohol	Gehalt an Menthol			Gehalt an Menthon
											ge-bund.	freies	ge-sammt	
Ol. Menth. pip. russ. e fol. Menth. alb.	0,9136	— 21° 20′	— 12°	160°	20,5°	1,68	48,72	50,4	65,10	1 Vol. Oel + 1,8 Vol. Alkohol klare Lösung, mehr Alkohol Trübung	13,57	43,14	56,71	36,07
Ol. Menth. pip. russ. e fol. Menth. nigr.	0,9098	— 21° 29′	— 11,5°	165,5°	20°	1,12	49,28	50,4	76,49	desgl.	13,72	40,63	54,35	39,03
Ol. Menth. pip. russ. „Agricolla"	0,9115	— 24° 10′	— 14°	180,5°	16,5°	1,12	54,88	56,0	79,51	1 Vol. Oel + 1,4 Vol. Alkohol desgl.	15,28	40,34	55,62	34,00
Ol. Menth. pip. germanic.	0,9045	— 26° 24′	— 14,5°	183°	18,5°	0,56	66,64	67,2	61,38	1 Vol. Oel + 2,3 Vol. Alkohol desgl., aber schwächer	20,12	34,23	54,35	31,84
Ol. Menth. pip. angl. Mitch.	0,9024	— 24° 11′	— 13°	198°	18°	0,56	21,84	22,4	66,64	1 Vol. Oel + 4,5 Vol. Alkohol bei weiterem Zusatz schwache Opalescenz	6,08	46,44	52,52	39,29
Ol. Menth. pip. angl. Mitch.	0,9109	— 25° 20′	— 13,5°	194°	19°	1,68	26,32	28,0	46,92	1 Vol. Oel + 4,0 Vol. Alkohol desgl.	7,33	44,14	51,47	37,24
Ol. Menth. pip. amer. Hotchkiss	0,9154	— 29° 17′	— 13°	154°	17, 5°	2,24	36,96	39,2	61,84	1 Vol. Oel + 1,7 Vol. Alkohol bei mehr Alkohol Trübung	10,29	47,04	57,33	20,58
Ol. Menth. pip. amer. Fritzsche	0,9097	— 26° 10′	— 13°	156°	18°	1,12	21,28	22,4	63,24	1 Vol. Oel + 1,3 Vol. Alkohol desgl.	5,92	50,44	56,36	28,81
Ol. Menth. pip. japonic.	0,9454	— 21° 40′	unter — 20°	124°	20,5°	16,8	28,0	44,8	61,61	in allen Verhältnissen klare Lösung	7,80	26,72	34,52	49,40

der Pflanzen aus diesen destillirt waren. Das erste Oel wurde aus Pflanzen gewonnen, welche die Blüthentrauben bereits trugen, aber deren Blüthen noch nicht geöffnet waren. Nach der Blüthenbildung wurden die Blüthen und der übrige Theil der Pflanzen getrennt destillirt (Oel 2 und 3). Oel 4 wurde aus den vollkommen entwickelten und blühenden Pflanzen gewonnen. Aus der Untersuchung dieser Oele ging hervor, dass zu Beginn der Vegetation der Pfefferminzpflanze das Oel reich an Menthol, aber arm an Estern ist und Menthon nur in sehr geringer Menge enthält. In dem Maasse, wie die grünen Theile der Pflanze sich entwickeln, nimmt auch die Menge der Ester zu. Eine Zunahme des Estergehaltes findet nur in den Blättern statt. Sobald das Oel in die blühenden Theile der Pflanze wandert, wird es wieder ärmer an Estern; wenn trotzdem schliesslich das in der gesammten Pflanze vorhandene Oel eine Zunahme des Estergehaltes zeigt, so liegt das an der relativ beträchtlichen Entwickelung, welche die grünen Pflanzentheile mit der Zeit erfahren. Die Menge des Menthons, die zu Beginn der Bildung der Blüthentrauben sehr gering ist, vermehrt sich constant mit der Entwickelung derselben, während gleichzeitig der Mentholgehalt abnimmt. Die Bildung der Mentholester geht demnach in dem grünen Theil der Pflanze vor sich, während die des Menthons besonders in der Blüthe erfolgt. Man beobachtet also, dass das während der Bildung der grünen Pflanzentheile entstandene Menthol z. Th. sich in den Blättern esterificirt, dass während der Blüthe die Menge des ätherischen Oeles zunimmt und dass sich das Menthol, sowohl freies, wie esterificirtes, in der Blüthe sodann durch Oxydation in Menthon umwandelt.

Analgesinmenthol. Ganz analog, wie Menthol sich mit Chloralhydrat, Kampher und anderen Stoffen bei nur geringer Erwärmung verflüssigt, bildet es auch mit Analgesin unter denselben Bedingungen eine Schmelze, welche beim Erkalten krystallinisch erstarrt und durch Umkrystallisiren aus geeigneten Medien in schönen grossen Krystallen zu erhalten ist. Consolin-Tamisier[1]) hat auf diese Weise eine Combination dargestellt, deren chemischen Charakter er durch die Bezeichnung als Phenyldimethylisopyrazolonhydroxylhexacymen erklären zu können glaubt. Er nimmt an, dass dieselbe die therapeutischen Eigenschaften von Analgesin und Menthol in sich vereinigt und als Arzneimittel einen gewissen Werth beanspruchen darf.

Ueber die Chlor- und Jodderivate des Menthols, welche Kursanoff[2]) näher studirte, berichtete derselbe folgendes: Menthylchlorid und -jodid liefern beim Kochen in ätherischer Lösung mit Natrium Menthen, Menthan und zwei Dimenthyle $(C_{10}H_{19})_2$, ein flüssiges und ein festes (Schmelzp. 105,5—106), die beide bei 195 bis 197° sieden und wahrscheinlich stereoisomer sind. Beim Kochen von Menthylchlorid mit Aetzkali erhält man Menthen und

1) Bull. commerc. 1901, No. 2.
2) Ztschr. f. angew. Chem. 1901, No. 21; d. Pharm. Ztg. 1901, 453.

ein actives ($[\alpha]_D = -50°57'$) Menthylchlorid vom Siedep. 109 bis 110° unter 30 mm Druck, welches auch bei 100° in Einschmelzröhren nicht mehr von Aetzkali angegriffen wird. Dieses Menthylchlorid liefert nur das feste Dimenthyl und ist also homogen. Da das Chlorid und Dimenthyl optisch activ sind, muss das Chlorid als secundär angesehen und folglich dem festen Dimenthyl die Formel

```
          CH3                CH3
           |                  |
           CH                 CH
      CH2 /  \ CH2       CH2 /  \ CH2
         |    |             |    |
      CH2 \  / CH  —  CH    \  / CH2
           CH                 CH
           |                  |
          C3H7               C3H7
```

zugeschrieben werden.

Darstellung von Chlormethylmenthyläther. Man lässt Formaldehyd bei Gegenwart von Salzsäure in der Weise auf Menthol einwirken, dass sich unter gleichzeitiger Addition von Formaldehyd und Salzsäure ein chlorhaltiger Methyläther des Menthols bildet nach der Gleichung: $C_{10}H_{19}OH + HCl + H_2CO = C_{11}H_{21}OCl + H_2O$. Derselbe stellt nach der Reinigung ein wasserklares, leicht bewegliches, stark lichtbrechendes Oel dar und besitzt bei 13—16 mm Druck einen Siedepunkt von 160—163°, sowie ein specifisches Gewicht von 0,9821. Er dreht die Ebene des polarisirten Lichtes nach links. Durch warmes Wasser findet eine Zerlegung in die Componenten Formaldehyd, Menthol und Salzsäure statt. Das Product soll therapeutischen Zwecken dienen. D. R. P. 119008, Dr. E. Wedekind, Tübingen [1]).

Der Chlormethylmenthyläther wird von Lingner in Dresden dargestellt und unter dem Namen *Forman* als Schnupfenmittel in den Handel gebracht.

Einer ausführlichen Arbeit von Kondakow und Lutschinin [2]) über *Isomerisation in der Mentholreihe* seien einige der Endergebnisse entnommen. Fenchylalkohol giebt gleich dem Menthomenthol und Carvomenthol bei der Behandlung mit Phosphorpentachlorid, Chlorwasserstoff- und Bromwasserstoffsäure statt der entsprechenden secundären tertiäre Verbindungen. Die Fenchene, welche durch Abspalten der Haloïdwasserstoffsäuren von den Haloïdanhydriden der Fenchylalkohole und auch durch Wasserabspaltung bei den Alkoholen erhalten werden, bestehen mindestens aus zwei chemischen Isomeren. — Die Haloïdanhydride des Fenchylalkohols, welche durch Addition der Halogenwasserstoffsäuren an das Fenchen erhalten werden, entsprechen zweifellos dem tertiären Alkohol, dem Isofenchylalkohol von Bertram. — Es gelang nicht

1) Chem. Ztg. 1901, 298. 2) Journ. f. prakt. Chem. 1900, 1.

mit Bestimmtheit, die isomerisirende Wirkung der Alkalien überhaupt und der alkoholischen Kalilauge insbesondere auf das Fenchen festzustellen.

Algerisches Rautenöl, welches in chemischer und physikalischer Hinsicht von dem in Andalusien und Südfrankreich gesammelten echten Oele wesentliche Abweichungen zeigte, besteht nach H. v. Soden und K. Henle[1]) in der Hauptsache aus Methylheptylketon neben geringer Mengen Methylnonylketon und anderen Substanzen, unter denen Ester noch unbekannter Alkohole vorwiegend sind.

Rosenöl. Schimmel & Co.[2]) haben ein Verfahren zur Bestimmung des Citronellolgehaltes versucht, um Verfälschungen des Rosenöles nachzuweisen. Das zu untersuchende Rosenöl wird mit dem doppelten Volum concentrirter Ameisensäure eine Stunde lang auf dem Wasserbade erhitzt. Dabei werden Geraniol und Linalool unter Bildung von Kohlenwasserstoffen zersetzt, während Citronellol allein in das Formiat umgewandelt wird, welches alsdann in dem ausgewaschenen Formylirungsproduct durch Verseifen mit alkoholischer Kalilauge quantitativ bestimmt werden kann. Die gefundene Citronellolzahl ist nur für Vergleichszwecke verwendbar, denn sie ist in Folge der, wie oben erwähnt, erfolgten Beseitigung von Geraniol und Linalool zu hoch. Die geringe, im Rosenöle enthaltene Menge von Phenyläthylalkohol wird gleichfalls als Citronellol mitbestimmt.

Deutsches *Rosenöl* wurde von Schimmel & Co. mit verschiedenen bulgarischen Oelen verglichen; dabei ergab sich, dass sich das deutsche Rosenöl von dem bulgarischen durch einen Mehrgehalt von etwa 10% Stearopten auszeichnet, weshalb auch sein specifisches Gewicht niedriger ist. Die optische Drehung ist bei dem deutschen Oel wesentlich geringer, als bei dem anderen. Dasselbe gilt für den gesammten Gehalt an Alkoholen, besonders aber für den an Citronellol[3]).

Künstliches Rosenöl. Zur Herstellung von künstlichem Rosenöl werden einer Mischung von Geraniol, Citronellol, Phenyläthylalkohol und Citral Aldehyde der Methanreihe mit 7—10 Kohlenstoffatomen und Linalool zugesetzt. Beispielsweise hat sich folgende Mischung bewährt: 80 Th. Geraniol, 10 Th. Citronellol, 1 Th. Phenyläthylalkohol, 2 Th. Linalol, 0,25 Th. Citral und 0,5 Th. Octylaldehyd. D. R.-P. 126736 Schimmel & Co., Leipzig.

Phenyläthylalkohol hat H. Walbaum[4]) auch aus frischen Rosenblättern gewonnen und zugleich gefunden, dass das sowohl aus getrockneten wie aus frischen Rosenblättern durch Extraction mit Petroläther erhaltene Oel zum weitaus grössten Theile aus Phenyläthylalkohol besteht, während Geraniol, welches den Hauptbestandtheil des durch Wasserdampf aus frischen Rosen gewonnenen Oels ausmacht, darin stark zurücktritt.

---

1) Pharm. Ztg. 1901, 276. 2) Ber. von Schimmel & Co. 1901, April.
3) Ber. von Schimmel & Co. 1901. 4) Ber. d. D. chem. Ges. 1900, 2299.

Sagradaöl. Aus der Cascara Sagrada hatte H. Haensel[1]) durch Behandlung mit gespannten Wasserdämpfen ein ätherisches Oel in der Menge von 0,055% des verwendeten Materials erhalten und die folgenden Eigenschaften festgestellt. Das Sagradaöl besitzt in geringem Maasse krystallinische Structur und schmilzt bei 18,5° C. zu einer Flüssigkeit, welche im durchscheinenden Lichte braun ist, bei der Verdünnung mit Alkohol aber eine intensiv gelbe Färbung zeigt. Sagradaöl reagiert schwach sauer, sein specifisches Gewicht ist 0,9475 bei 23° C. Es besitzt den concentrirten Geruch der Sagradarinde und aromatischen, brennenden, schwach bitteren Geschmack. Durch Behandlung mit alkoholischer und wässeriger Kalilauge zeigt das Oel keine bemerkenswerthen Reactionen, auch lässt sich durch Ausschütteln mit kochendem Wasser kein Bestandtheil des Oeles abtrennen. Jod wirkt auch in der Wärme nicht lebhaft auf das Oel ein, unter Abgabe gelblicher Dämpfe bildet es mit demselben eine salbenartige Masse. Eine Verwendung des Oeles ist noch nicht gefunden, doch ist das Vorhandensein desselben schon insofern interessant, als aus der Familie der Rhamneen bisher nur bei einem Vertreter derselben, bei Rhamnus Frangula, Spuren von ätherischem Oel nachgewiesen worden sind.

Sandelholzöl. Nach Beobachtung von H. Haensel[2]) ist die vom D. A.-B. IV erwähnte Löslichkeit des Sandelholzöles bei 20° in 5 Th. verdünnten Alkohol (68 bis 69 Vol.-%) nicht erreichbar; man erhält in diesem Verhältniss nicht völlige Lösung; Haensel bedurfte in einem Falle 5,099 Th. verdünnten Alkohols. Mit Alkohol von 70 Vol.-% gelingt dagegen die Löslichkeitsprobe in dem Verhältniss 1:5.

Dieselbe Beobachtung hat auch E. Merck[3]) gemacht, welcher für die Löslichkeitsprobe entweder die Festsetzung einer Temperatur von 20—30° oder die Anwendung eines Alkohols von genau 70 Vol.% vorschlägt. Auch Schimmel & Co[4]) halten die Anwendung eines Alkohols von genau 70% für nothwendig, für weniger empfehlenswerth aber die Festsetzung einer Temperatur von 20—30°.

Sandelöl. M. Potvliet machte darauf aufmerksam, dass die Ermittelung der physikalischen Eigenschaften des Oeles allein nicht immer genügt, dass vielmehr auch stets der Santalolgehalt bestimmt werden muss, wenn man sich über die Qualität des Oeles ein Urtheil bilden will. Auf Grund eigener Versuche stellte Potvliet fest, dass es sehr wohl möglich ist, Mischungen von ostindischem Sandelöl mit westindischem und Cedernholzöl herzustellen, die den gewöhnlichen Ansprüchen genügen. Selbst der Alkoholgehalt betrug in einigen Fällen mehr als 90%. Die Untersuchung zahlreicher Proben selbstdestillirter ostindischer

1) Bericht v. H. Haensel 1901 III. 2) ebenda II.
3) E. Merck's Bericht über 1900.
4) Bericht von Schimmel & Co. 1901 Okt.

Sandelöle zeigte, dass der Santalolgehalt bei diesen meist zwischen 93,5 und 97,7 % schwankt, in keinem Falle aber unter 92,5 % beträgt. Ein wirklich unverfälschtes ostindisches Sandelöl muss daher nach Potvliet folgenden Anforderungen genügen: Specifisches Gewicht bei 15° = 0,975 bis 0,985. Optische Drehung $\alpha_D = -17$ bis 20°. Löslich in 4 bis 4,5 Vol. 70 %igen Alkohols bei 20°. Santalolgehalt mindestens 92,5 %. Im Anschluss hieran macht Potvliet noch kurze Angaben über die chemische Zusammensetzung des ostindischen Sandelöles, die indess nichts wesentlich Neues bieten [1]).

Ueber die Prüfung von Oleum Santali, Lavendulae und Thymi; von Lyman F. Kebler [2]). Der Verfasser theilte die Ergebnisse mit, welche er bei der Untersuchung einer grösseren Anzahl von Sandelholz-, Lavendel- und Thymianölen erhalten hat, und stellt Regeln auf über die Anforderungen, welche an diese Oele zu stellen sind. *Oleum Santali* soll ein specifisches Gewicht von 0,97 bis 0,978 bei 15° C. besitzen, in 5 Volumen Weingeist von 60 Vol.-Procent klar löslich sein und den polarisirten Lichtstrahl im 100 mm Rohr um —17 bis —19° bei 25° C. ablenken, der Gehalt an Santalol soll mindestens 90 % betragen. Zur Bestimmung des Santalolgehaltes kocht man 20 g Sandelholzöl mit dem gleichen Volumen Essigsäureanhydrid und 2 g geschmolzenem Natriumacetat etwa 2 Stunden lang am Rückflusskühler, wäscht das gewonnene Product zunächst mit Wasser, dann mit Natronlauge, schliesslich wieder mit Wasser und entwässert mit trockenem Natriumsulfat. Von dem erhaltenen Ester kocht man 2 bis 5 g eine halbe Stunde lang mit alkoholischer Normal-Kalilauge im Ueberschuss am Rückflusskühler und titrirt dann den Ueberschuss an Kalilauge mit Normal-Schwefelsäure zurück. Der Santalolgehalt lässt sich leicht aus folgender Formel berechnen:

$$P = \frac{a \times 22,2}{s - (a \times 0,042)}$$

in welcher P = Santalol, a = die verbrauchte Anzahl Cubikcentimeter Normal-Kalilauge, s = g des angewandten Essigsäureesters bedeutet. Die Reactionen erfolgen nach folgenden Gleichungen: $C_{15}H_{25}OH + (C_2H_3O)_2 = C_{15}H_{25}O.CH_3CO + CH_3COOH$, — $C_{15}H_{25}O.CH_3CO + KOH = C_{15}H_{25}OH + CH_3COOK$. — *Oleum Lavendulae* kann man nach den Angaben von Gildemeister und Hoffmann in zwei Klassen eintheilen: in solche mit einem Estergehalt von mindestens 36 % und in solche, deren Estergehalt zwischen 30 und 36 % liegt. Oele mit weniger als 30 % Ester sollen nach Ansicht der genannten Forscher verfälscht sein. Der Verfasser hält diese Zahlen für zu hoch gegriffen, da nur die feinsten Oele gewisser Provenienzen diesen Anforderungen gerecht werden. Er weist darauf hin, dass es unverfälschte Lavendelöle mit weniger als 10 % Estergehalt giebt, die von ausgezeichneter Qualität sein sollen. Die Bestimmung des Estergehaltes geschieht in analoger

1) Bericht von Schimmel & Co. 1901, Okt. 2) Amer. Journ. Pharm.

Weise wie bei Oleum Santali unter Anwendung von n/2 alkoholischer Kalilauge. Die Umsetzung geht nach folgender Gleichung von statten: $C_{10}H_{17}O . COCH_3 + KOH = C_{10}H_{17}OH + CH_3COOK$. Der Procentgehalt an Linalylacetat berechnet sich leicht aus folgender Formel:

$$x = \frac{19,6 \times \frac{y}{2}}{z}$$

in welcher x = Estergehalt, y = die Anzahl verbrauchter Cubikcentimeter n/2 alkoholischer Kalilauge, z = die angewandte Oelmenge bedeutet. — *Oleum Thymi* findet sich häufig mit Terpentinöl verfälscht im Handel. Es soll sich in 1 bis 2 Vol. Weingeist von 80% klar lösen, ein specifisches Gewicht von 0,900 bis 0,935 bei 15° C. besitzen und einen Phenolgehalt von 20 bis 30% aufweisen. Der Phenolgehalt lässt sich leicht bestimmen, indem man in einem Nitrometer von 100 cc Inhalt 10 cc Oel mit 5%iger Natronlauge 5 Minuten lang kräftig schüttelt und die Mischung 24 Stunden stehen lässt. Etwa an der Wandung des Nitrometers anhaftende Tropfen lassen sich durch Hin- und Herdrehen oder gelindes Erwärmen des Nitrometers entfernen. Nach Trennung der Schichten kann man die Menge des „Nichtphenols" bequem ablesen.

Ueber *Santalene und Santalole;* von M. Guerbet[1]). In einer früheren Abhandlung hatte Verfasser nachgewiesen, dass das ostindische Sandelholzöl u. a. zwei Körper enthält und zwar zwei isomere Kohlenwasserstoffe der Formel $C_{15}H_{24}$, die Santalene, und zwei correspondirende Alkohole $C_{15}H_{26}O$, die Santalole. Die nähere Untersuchung dieser beiden Körper hat folgendes ergeben. - Die Santalene sind farblose, ölige Flüssigkeiten, die bei — 20° noch nicht fest werden und an der Luft verharzen. Das α-Santalen siedet bei 253—254° (corr.), besitzt bei 0° das spec. Gew. 0,9134 und das spec. Drehungsvermögen $\alpha[D] = - 13,98°$. Das β-Santalen siedet bei 263—264° (corr.), besitzt bei 0° das spec. Gew. 0,9139 und das spec. Drehungsvermögen $\alpha[D] = - 28,55°$. Mit Eisessig im Rohre auf 180—190° erhitzt, verbinden sich die Santalene sehr langsam mit der Säure und liefern in geringer Ausbeute Santalenacetate von der Zusammensetzung $C_{15}H_{24} . C_2H_4O_2$. Das α-Santalenacetat siedet unter 14 mm Druck bei 164—165°, das β-Acetat bei 167—168°; es sind farblose, ölige Flüssigkeiten von schwachem, aber angenehmem Geruch. — Durch die Einwirkung von trockenem HCl-Gas auf die ätherischen stark abgekühlten Lösungen der Santalene entstehen zwei flüssige Chlorhydrate von der Formel $C_{15}H_{24} . 2HCl$, welche sich bei der Destillation, selbst im Vacuum, zersetzen. Das spec. Drehungsvermögen von α-Santalenchlorhydrat ist $\alpha[D] = + 6,1°$ und das des β-Chlorhydrats $\alpha[D] = + 8°$. — Lässt man in einer Kälte-

1) Compt. rend. 130, 1324.

mischung eine Petrolätherlösung von Nitrosylchlorid auf Lösungen der Santalene in dem gleichen Lösungsmittel einwirken, so erhält man in einer Ausbeute von 50 % Nitrosochloride von der Formel $C_{15}H_{24}$. NOCl. Das α-Santalen bildet nur ein Nitrosochlorid; kleine kurze Prismen, fast unlöslich in Alkohol und Essigäther, wenig löslich in Aether, leicht löslich in Petroläther und Benzol, schmilzt unter theilweiser Zersetzung bei 122°. Auf Zusatz von von Piperidin zur Benzollösung des Nitrosochlorids entsteht α-Santalennitrolpiperidin $C_{15}H_{24}(NC_5H_{10})(NO)$, feine Nadeln vom Schmelzpunkt 108—109°. Das β-Santalen bildet zwei Nitrosochloride, welche im Gegensatz zu dem Nitrosochlorid des Santalens in Alkohol löslich sind und durch fractionirte Krystallisation aus diesem Lösungsmittel getrennt werden. Das weniger lösliche schmilzt bei 152°, das andere bei 106°. Mit einer alkoholischen Piperidinlösung liefert das erstere Nitrosochlorid ein Nitrolamin vom Schmelzpunkt 104—105°. Die in Form ihrer sauren Phthalsäureester isolirten Santalole liessen sich durch fractionirte Destillation im Vacuum in zwei isomere Alkohole $C_{15}H_{26}O$, α- und β-Santalol, farblose, ölige, schwach riechende Flüssigkeiten, trennen. Das α-Santalol siedet unter 13 mm Druck bei 162—163°, unter normalem Druck bei 300—301°, es besitzt bei 0° das spec. Gew. 0,9854 und das spec. Drehungsvermögen $\alpha[D] = -1{,}2°$. Das β-Santalol siedet unter 14 mm Druck bei 170 bis 171° unter normalem Druck bei 309—310°, es besitzt bei 0° das spec. Gew. 0,9868 und das spec. Drehungsvermögen $\alpha[D] = -56°$. Die auf übliche Weise gewonnenen Santalylacetate $C_{15}H_{25}C_2H_3O_2$ sind farblose, ölige, wenig riechende Flüssigkeiten, welche bei 308 bis 310°, bezw. bei 316—317° sieden. Durch die Einwirkung wasserabspaltender Mittel (P_2O_5 oder $KHSO_4$) gehen die beiden Santalole in zwei isomere Kohlenwasserstoffe $C_{15}H_{24}$, die Isosantalene, farblose, terpentinartig riechende Flüssigkeiten, über. Das α-Isosantalen siedet bei 255—256° und besitzt das spec. Drehungsvermögen $\alpha[D] = +0{,}2°$, das β-Isosantalen besitzt den Siedepunkt 259 bis 260° und das spec. Drehungsvermögen $\alpha[D] = +6{,}1°$. — Die beiden Santalole sind primäre Alkohole, was aus ihren Esterificirungsgeschwindigkeiten und -grenzen (74,1 und 68,5 für α-, 53,6 und 69 für β-Santalol) hervorgeht.

Santalensäure erhielt A. C. Chapman[1]) durch Oxydation des Sandelholzöles mit neutraler Permanganatlösung, Die Santalensäure $C_{13}H_{10}O_2$ krystallisirt aus verdünntem Weingeist in durchsichtigen Plättchen von perlenartigem Glanz. Sie ist unlöslich in Wasser, löst sich aber leicht in den gewöhnlichen organischen Lösungsmitteln. Sie schmilzt bei 76°, siedet unzersetzt bei 189° unter 28 mm und geht mit Dampf über.

Gewinnung der alkoholischen Bestandtheile des westindischen Sandelholzöles. Das westindische Sandelholzöl ist sehr reich an alkoholischen Bestandtheilen, die man aber nicht durch Fractio-

---

1) Chem. Ztg. 1900, 1139.

nirung gewinnen kann. Dagegen kann das Amyrol, wie die Sesquiterpenalkohole dieses Oeles genannt werden, leicht in sehr reinem Zustande und nahezu farb- und geruchlos erhalten werden, indem man das Oel zunächst durch Alkali oder andere verseifend wirkende Agentien verseift und dann das verseifte Oel der fractionirten Destillation im Vacuum oder mit überhitzten Wasserdampf unterwirft. Durch dieses Verfahren werden die Ester verseift und sowohl die aromatisch riechenden, wie die färbenden geruchlosen Antheile des Oeles, welche nicht aus Amyrol bestehen und im allgemeinen einen niedrigeren Siedepunkt als letzteres haben, zerstört bezw. entfernt. D. R. P. 122097. Heine & Co., Leipzig[1]).

Sellerieöl aus dem Fleische der Knollen und aus den Schaalen und Nebenwurzeln hat H. Haensel[2]) dargestellt. Die beiden Oele, welche unter sich geringe Verschiedenheiten in ihren physikalischen Eigenschaften zeigen, unterscheiden sich von dem Oel aus den Blättern und Samen des Selleries durch einen viel reineren Selleriegeruch.

P. Klason[3]) berichtete über das *ätherische Oel des Holzes der Tanne (Pinus Abies)*. Bei der Darstellung von Sulfitcellulose werden am Ende des Kochprocesses gewöhnlich die Dämpfe im Kocher abgeblasen. Dass diese Dämpfe ein ätherisches Oel enthalten und zwar wie man glaubte Terpentinöl, ist in der Technik allgemein bekannt. Klason hatte nunmehr grössere Mengen des Oeles, welches sich angesammelt hatte, zur Verfügung und erkannte es als Cymol $C_{10}H_{14}$, welches schon in verschiedenen Gewächsen, am reichlichsten im römischen Kümmelöl, nachgewiesen worden ist.

Ueber die optische Drehung amerikanischen und französischen Terpentinöles berichten Tyrer und Wertheimer[4]). Sie haben grössere Quantitäten (bis zu 62 Pfund) der fractionirten Destillation unterworfen und von den einzelnen Fractionen das spec. Gewicht und die optische Drehung bestimmt. Bei amerikanischem Oele drehen die bis 162,5° C. erhaltenen 9 Fractionen das polarisirte Licht nach rechts, die weiteren 11 Fractionen bis 190° C. nach links. Bei jedem Antheile steigt das spec. Gewicht mit der Temperatur, während bei dem rechtsdrehenden die optische Drehung mit steigender Temperatur geringer, bei den linksdrehenden stärker wird. Eine optische inactive Fraction konnte nicht erhalten werden. Bei dem französischen Oele sind sämmtliche Fractionen linksdrehend bis auf die letzte (210 bis 230° C.), welche starke Rechtsdrehung besitzt ($\alpha = + 19{,}2$ bei 188,6 mm Rohrlänge). Dies könnte durch Oxydation verursacht werden.

Die Löslichkeit des Terpentinöls in Eisessig ist nicht, wie die englische Pharmakopöe angiebt, durchgängig gleich 1 : 1, sie liegt vielmehr, je nach der Herkunft der Oele, zwischen den Verhältnissen 1 : 1 bis 1 : 5. Nur wenige Oele des Handels lösen sich,

---

1) Chem. Ztg. 1901, S. 617. 2) H. Hänsels Ber. 1900, IV.
3) Ber. d. D. chem. Ges. 1900, 2343. 4) Chem. Ztg. 1900, 728.

wie W. Duncan mittheilt, in gleichen Gewichtstheilen Essigsäure, bei den meisten wurde das Verhältniss 1 : 3 und 1 : 5 beobachtet[1]).

Aus dem flüssigen *Terpineol* haben Schimmel & Co.[2]) durch sorgfältige fractionirte Destillation zwei Fractionen erhalten, welche bei andauernder Kälte fest wurden. Durch Abschleudern und viermaliges Umkrystallisiren konnten die beiden Fractionen gereinigt werden und lieferten so zwei Terpineole, von denen das erste neu ist und bei 32—33° schmilzt, während das zweite mit dem lange bekannten und in der Natur sehr verbreiteten Terpineol vom Schmelzpunkt 35—36° übereinstimmt. Diese beiden Terpineole sind nach den Untersuchungen von Schimmel & Co. die hauptsächlichsten Bestandtheile des flüssigen Terpineols.

Ueber einen neuen Terpenalkohol und seine Derivate; von P. Genvresse[3]). Lässt man auf in einer Kältemischung stehendes Pinen oder Terpentinöl nitrose Dämpfe oder Stickstoffdioxyd einwirken, so erhält man einen neuen Terpenalkohol, das Pinenol $C_{11}H_{16}O$ und gleichzeitig in geringer Menge ein Oxim, das Pinenonoxim. Zur Darstellung des Pinenols wird das Reactionsproduct zuerst mit Wasserdampf, dann zur Zersetzung der Stickstoffverbindungen unter normalem und schliesslich unter vermindertem Druck destillirt. Das Pinenol ist eine schwach gelb gefärbte Flüssigkeit von specifisch angenehmem Geruch, die unter 740 mm Druck bei 225° (unter theilweiser Zersetzung) und unter 38 mm Druck bei 143° siedet und bei 0° ein spec. Gewicht von 0,9952 besitzt. Der Alkohol ist unlöslich in Wasser, löst sich dagegen in jedem Verhältniss in Alkohol und Aether. Er besitzt den Brechungscoefficienten $[n]_D = 1,497$ und (in Chloroformlösung) das spec. Drehungsvermögen $\alpha[D] = -14,66°$, addirt 1 Mol. Brom und liefert durch Einwirkung von Phosphorsäureanhydrid Cymol. Sein Essigester $C_{10}H_{15}O.COCH_3$, eine lavendelartig riechende Flüssigkeit, siedet unter 40 mm Druck bei 150°. Durch Chromsäuregemisch wird das Pinenol zu Pinenon, einem Keton von der Formel $C_{10}H_{14}O$, oxydirt, wodurch das Pinenol als secundärer Alkohol charakterisirt wird. Das Pinenon ist eine angenehm riechende, hellgelbe Flüssigkeit, die bei 0° ein spec. Gewicht von 0,9953 zeigt, den Brechungscoefficienten $[n]_D = 1,5002$, das spec. Drehungsvermögen $\alpha[D] = -21,12°$ besitzt und unter 42 mm Druck bei 132° siedet.

Einfluss einer lebhaften Vegetation auf die Bildung des Thujons und Thujols von Eugène Charabot[4]). Eine Untersuchung zweier Oele von Artemisia Absynthium, von denen das eine am 8. Juni 1899 nach einer langen Periode langsamer Entwickelung der Pflanzen (Ausbeute 0,1429 %), das andere am 12. Juli, nachdem die Vegetation das Maximum ihrer Entwickelung erreicht hatte (Ausbeute 0,2450 %), destillirt wurde, bestätigen vollkommen die Schlussfolgerungen, welche Verf. vor einiger Zeit

---

1) Pharm. Journ. 1901, No. 1604. 2) Ber. v. Schimmel u. Co. 1901 April.
3) Compt. rend. 130, 918. 4) Compt. rend. 130, 923.

aus einer analogen Untersuchung des Pfefferminzöles gezogen hatte. Während der Periode der kräftigen Vegetation wird das ätherische Oel beträchtlich reicher an Thujolestern, andererseits verwandelt sich das gebildete Thujol zwar in Thujon, doch ist diese Umwandlung nur eine partielle, weil während dieser Periode die Assimilation die Respiration überwiegt.

Wintergrünöl. Nach Dohme soll in Amerika ein mit Carbolsäure verunreinigtes künstliches Wintergrünöl vorgekommen sein, was durch Anwendung von carbolhaltiger Salicylsäure zu erklären sei. Die Carbolsäure soll an ihrem Geruch zu erkennen sein, wenn man etwas von dem betreffenden Oele auf Fliesspapier verdunsten lässt [1]).

5. *Alkaloïde.*

Eine Studie von G. Clautriau [2]) über *die Natur und Bedeutung der Pflanzenbasen* führte zu folgenden Schlüssen: Nach der Art der Stickstoffgruppe, welche die Alkaloïde enthalten, kann man dieselben eintheilen in Pyridin-, Purin-. aliphatische etc. Alkaloïde. Das Alkaloïd verschwindet nicht, wie Heckel annimmt, im Verlaufe der Keimung des Samens und wird nicht direct für die junge Pflanze verwerthet, auch wird es nicht verbraucht, wenn es der Pflanze als einziges stickstoffhaltiges Nährmittel dargeboten wird. Das Alkaloïd ist kein unmittelbares Assimilationsproduct. Es bildet sich immer an Stellen, wo eine rege Cellularthätigkeit stattfindet, und ist das Product von Umwandlungen, welche die Bestandtheile des Cytoplasten erleiden. Bei den experimentellen Versuchen wurde niemals mit dem Verschwinden der Alkaloïde eine gleichzeitige Vermehrung der albuminoïden Substanzen beobachtet, während umgekehrt mit einer Abnahme der Proteïnstoffe eine beträchtliche Vermehrung des Alkaloïds wahrgenommen werden konnte. Die Alkaloïde bilden daher einen Verlust für die Cellularthätigkeit. In Rücksicht auf das Vorkommen in einer grossen Reihe von Pflanzenfamilien muss die Bildung der Alkaloïde als eine ganz allgemeine Erscheinung in den Pflanzen angesehen werden. Die Pflanze vermag das in ihr auftretende Alkaloïd zu zerstören. In manchen Fällen kann diese Zerstörung so rasch erfolgen, dass die Pflanze kein Alkaloïd zu bilden scheint. Die Anhäufung und örtliche Ablagerung der Alkaloïde ist eine Sache für sich. In allen Fällen dient eine Ablagerung von Alkaloïden in der Pflanze zum Schutze derselben.

Die *Löslichkeit einiger Alkaloïde in Tetrachlorkohlenstoff* hat J. Schindelmeiser [3]) bestimmt. Die Zahlen sind das Mittel von je 6 Versuchen, zu welchen Mercksche Präparate benutzt wurden. Der Tetrachlorkohlenstoff war sorgfältig fractionirt worden, gebraucht wurde nur der bei 76° siedende Antheil. Verdampft wurden die Lösungen im Luftbade bei 70°, in welchem der Rückstand auch

1) Bericht v. Schimmel & Co. 1901 April.
2) Inaug. Dissert. Brüssel 1900; d. Apoth. Ztg. 1901, 475.
3) Chem. Ztg. 1900, S. 129.

zwei Stunden stehen gelassen wurde, bevor er in den Exsiccator kam. Es stellte sich heraus, dass 100 Theile Tetrachlorkohlenstoff bei 17° lösten:

0,032 Theile	Morphin,	1,136 Theile	Atropin,
1,328 „	Kodeïn,	18,503 „	Kokaïn,
0,208 „	Papaverin,	0,645 „	Strychnin,
0,011 „	Narceïn,	1,973 „	Brucin.

Das Morphin blieb nach dem Verdampfen der Lösung bei 70° als dicht anhaftender Beschlag auf der Schaale zurück; liess man aber eine grössere Menge bei Zimmertemperatur verdunsten, so schied es sich krystallinisch ab. Der Rückstand der übrigen Alkaloïde bestand aus Krystallen. Veratrin wurde sehr reichlich gelöst, bis zu 60 Theilen, der Tetrachlorkohlenstoff lässt sich aber sehr schwer aus ihm verdunsten, der Rückstand scheint viel davon einzuschliessen. — Zum Ausschütteln von Flüssigkeiten, welche Alkaloïde enthalten, eignet sich Tetrachlorkohlenstoff nicht, weil er mit denselben Emulsionen bildet, die auch durch Zusatz von viel Alkohol nicht verhindert werden.

Der mikrochemische Nachweis der Alkaloïde mittelst Pikrinsäure, wie ihn Zenetti und Chandelon empfohlen haben, scheint nach den Ergebnissen, die E. Pozzi-Eskot[1]) bei der Nachprüfung jener Angaben erhalten hat, nur bei Strychnin angebracht zu sein. Wenigstens war das einzige Pikrat, welches einigermaassen charakteristisch zu sein scheint, das Strychninpikrat. Von den anderen Pikraten lassen sich, entgegen den Angaben anderer Autoren, schwer Krystallisationen erhalten, und diese zeigen keine charakteristische Eigenschaft.

Perchlorsäure ist von Fraude *als Reagens auf Alkaloïde* empfohlen worden, da sie mit Aspidospermin und Strychnosalkaloïden gelbe und rothe Färbungen geben sollte. Nach den Versuchen von Haeussermann und Sigel[2]), welche eine Perchlorsäurelösung benutzten, die aus Silberperchlorat mit Schwefelwasserstoff hergestellt war, entstehen aber mit dieser keine Färbungen mit den genannten Alkaloïden; die Färbungen sind vielmehr auf einen Gehalt der käuflichen Perchlorsäure an freiem Chlor oder niedrigeren Chlorsauerstoffverbindungen zurückzuführen.

Ausführliche Untersuchungen über *die Bestimmung von Alkaloïden in Drogen* veröffentlichte H. M. Gordin[3]).

Die alkalimetrischen Factoren einiger zweisäuriger Alkaloïde; von H. M. Gordin[4]).

An Stelle der vom D. A. B. IV vorgeschriebenen Mischungen von Aether und Chloroform zur *Bestimmung der Alkaloïde* in Drogen und galenischen Präparaten verwendet Stoeder[5]) reines Chloroform. Im Uebrigen weichen die von Stoeder vorgeschlagenen Methoden von denen des D. A.-B. IV wenig ab.

Ueber *arylthiosulfonsaure Salze organischer Basen* berichteten

1) Chem. Ztg. 1901, No. 35. 2) Chem. Ztg. 1901, Rep. 32.
3) Archiv d. Pharm. 1901, 214. 4) Arch. d. Pharm. 1901, 645.
5) Pharm. Weekbl.

J. Troeger und O. Linde[6]) ausführlich. Ausser den Salzen einiger ein und zweiwerthiger Amine mit Benzolthiosulfonsäure, p-Toluolthiosulfonsäure der α und β-Naphthalinthiosulfonsäure haben die Verff. eine Anzahl von Alkaloïdsalzen dieser Säuren dargestellt und beschrieben, so die Salze des Berberins, Brucins, Strychnins, Morphins, Codeïns, Cinchonins, Cinchonidins, Chinins und Chinidins. Alle diese Salze zeichnen sich durch Schwerlöslichkeit in Wasser und grosses Krystallisationsvermögen aus.

Chinabasen. — Chinin, seine Derivate und Isomeren; von Edmund Springer[1]).

Das aus 90%igem Alkohol krystallisirte *Chininbichlorid* der italienischen Pharmakopöe enthält nach Untersuchungen von G. Biscaro[2]) ausser Krystallwasser auch Krystallalkohol und ist nach der Formel $C_{20}H_{24}N_2O_2 2HCl + C_2H_6O + H_2O$ zusammengesetzt. Das Salz ist wegen seiner Löslichkeit sehr gut für subkutane Injectionen geeignet. Bei 25—30° lösen sich 3 Theile in 1 Theil Wasser zu einer Lösung, welche bei 15° gallertartig wird aber schon durch ganz gelindes Erwärmen wieder flüssig wird. Eine Lösung von 2 Th. in 1 Th. Wasser bleibt flüssig.

Zur Darstellung von Chininum arsenicum empfiehlt Guigues[3]) an Stelle der sonst üblichen Wechselzersetzung zwischen Alkaliarseniat und Chininchlorhydrat folgendes Verfahren: Man löst 10 g Chininsulfat in etwa 500 cc angesäuerten Wassers und fällt das reine Alkaloïd durch überschüssiges Ammoniak. Der Niederschlag wird ausgewaschen, bis Chlorbaryum keine Trübung mehr hervorbringt, dann in etwa 250 cc Wasser suspendirt und schwach erwärmt. Zu der erwärmten Suspension fügt man nach und nach eine verdünnte Lösung von Arsensäure, bis deutlich saure Reaction eintritt. Dann neutralisirt man sehr genau mit Ammoniak. Im Augenblick der Neutralisation beginnt die Ausscheidung feiner Krystallnadeln, welche beim Abkühlen der Flüssigkeit sehr reichlich auftritt. Die Krystalle sammelt man, wäscht mit kaltem Wasser ab und trocknet erst zwischen Fliesspapier und dann an der Luft. Man erhält so ein krystallinisches, an der Luft beständiges Chininarseniat mit 71% Chinin, welches in kaltem Wasser schwer, in heissem Wasser leicht löslich ist.

Chininum ferro-citricum D. A.-B. IV; von Spaeth[4]). Die vierte Ausgabe des Arzneibuches für das Deutsche Reich verlangt im Eisenchinincitrat einen Gehalt von mindestens 30% Eisenoxyd. Bei der Untersuchung von Proben aus vier rennommirten Chininfabriken ergab sich der auffallende Befund, dass sämmtliche Muster frei oder doch nahezu frei von Oxydulverbindungen des Eisens waren und der Glührückstand nur 20—25% Eisenoxyd betrug. Die Blättchen hatten eine hellgelbbraune Farbe, statt der vorgeschriebenen dunkelrothbraunen. Zwei Fabriken ant-

1) Arch. d. Pharm. 1901, 121.
2) Pharm. Ztg. 1901, 154. 3) Boll. Chim. Farm. 1901, No. 4.
4) Rép. de Pharm. 1901, No. 2; d. Pharm. Ztg. 1901.
5) Pharm. Centralh. 1901, S. 189.

worteten auf die erhobene Beanstandung, dass es unmöglich sei, ein den Anforderungen des neuen Arzneibuches entsprechendes Eisenchinincitrat herzustellen. Die Anforderung bezüglich des Gehaltes an Eisenoxyd zu erfüllen, seien schon deshalb ausgeschlossen, weil Ferricitrat nach dem Arzneibuch 27—29 % Eisenoxyd enthalte, Eisenchinincitrat naturgemäss erheblich weniger. Diese Auslassungen beruhen auf der irrigen Voraussetzung, das D. A.-B. IV verlange im Eisenchinincitrat ein reines Ferricitrat, während doch die Prüfungsvorschrift deutlich genug das Vorhandensein von Ferrocitrat fordert Die Herstellung eines Chininum ferrocitricum, das Eisen sowohl in der Oxyd- wie in der Oxydulform enthält, bietet keinerlei Schwierigkeiten, wenn man Ferrum pulveratum als Ausgangsmaterial wählt. Ein Pharmakopöepräparat erhält man nach der in E. Schmidts Lehrbuch der pharmaceutischen Chemie gegebenen Vorschrift. Die weitere Untersuchung der Proben lieferte ferner den Beweis von der Nothwendigkeit, die gekauften Präparate auch auf Menge und Beschaffenheit des Chinins zu prüfen. Verf. empfiehlt schliesslich die Selbstdarstellung des Präparates als einfachsten und billigsten Weg, um in den Besitz von probehaltigem Eisenchinincitrat zu gelangen. Bezüglich der Darstellung wäre zu bemerken, dass das im Schmidtschen Lehrbuch zur Bildung von Oxydsalz vorgeschriebene 48stündige Erhitzen der Ferrocitratlösung nicht nöthig ist, es genügt, die nach Aufhören der Wasserstoffentwickelung filtrirte Lösung in einer möglichst flachen Porcellanschaale unter öfterem Umrühren zur Syrupdicke einzudampfen und über Nacht stehen zu lassen.

Chininum ferro-citricum. Die Prüfungsmethode des Arzneibuches hat E. Merck[1]) in folgender Weise vereinfacht: In einer Schüttelflasche löst man 1,5 g Eisenchinincitrat in 10 cc Wasser und giebt 10 cc Natronlauge und 75 cc Aether zu. Nachdem man einige Minuten lang gut durchgeschüttelt hat, lässt man absetzen, giebt 50 cc der ätherischen Lösung in ein tarirtes Kölbchen, verdampft den Aether auf dem Dampfbade und wiegt nach dem Trocknen bei 100° C. Es muss sich ein Rückstand von mindestens 0,09 g Chinin ergeben. Man kann nach dem Verdunsten des Aethers den Rückstand auch in 5 cc Weingeist lösen, 40 cc Wasser und einige Tropfen Hämatoxylin zugeben und mit $^1/_{10}$-Normal-Salzsäure bis zur Gelbfärbung titriren. Dazu müssen mindestens 2,7 cc $^1/_{10}$-Normal-Salzsäure nöthig sein. Wenn beim Ausschütteln der alkalischen Alkaloïdlösung mit Aether eine Emulsion entstehen sollte, so verwendet man Traganthpulver.

Basisches Chininsaccharinat erhält man nach Défournel[2]), wenn man eine Lösung von 2 Mol. Natriumsaccharinat in warmem 60 %igem Alkohol mit einer Lösung von 1 Mol. basischem Chininsulfat in warmem 95 %igem Alkohol vermischt, wobei Natriumsulfat ausfällt. Man lässt erkalten und filtrirt. Durch Concentration auf dem Wasserbade erhält man eine schwach gelb gefärbte Masse, welche bei 100° C. getrocknet und mit reinem

1) E. Merck's Bericht über 1900. 2) Chem. Ztg. 1901, Rep. 191.

Methylalkohol aufgenommen wird. Durch freiwilliges Verdunsten desselben entstehen schöne Krystallnadeln, die bei 194 bis 195° C. unter Zersetzung schmelzen. Das basische Chininsaccharinat

$$C_6H_4<^{CO}_{SO_2}>NH.C_{20}H_{24}N_2O_2.H_2O$$

ist fast unlöslich in kaltem Wasser, löslicher in heissem, und giebt eine schwach fluorescirende Lösung. Beim Abkühlen der wässrigen Lösungen fällt das Salz als Schnee aus. Es ist in kaltem Methylalkohol, Aethylalkohol und Chloroform und in warmem Glycerin löslich.

Salochinin; von M. Overlach[1]). Das Salochinin, der Chininester der Salicylsäure, von der Formel $C_6H_4.OH.COOC_{20}H_{23}N_{20}$ bildet Krystalle, die in Wasser unlöslich, in Alkohol und Aether leicht löslich sind und den Schmelzpunkt 130° haben. Es ist absolut geschmacklos und frei von unangenehmen Nebenwirkungen. 2 g Salochinin entsprechen 1 g des gewöhnlichen Chinins. Es hat specifische Bedeutung für die Behandlung der typischen Fieber, wie auch den Werth als Febrifugans bei acuten Erkrankungen.

Darstellung der Chlorkohlensäureester des Chinins und des Cinchonidins. Statt wie früher Phosgengas auf die freien Chinaalkaloïde einwirken zu lassen, lässt man nach dem vorliegenden Verfahren das Phosgengas auf die wasserfreien Salze der Chinaalkaloïde einwirken. Man braucht in diesem Falle das teuere reine Alkaloïd nicht darzustellen, sondern kann von den Salzen, die bei der Chininfabrikation ohnehin gewonnen werden, ausgehen. Man erhält beispielsweise den Chlorkohlensäureester des Chinins, indem man 36,05 kg wasserfreies salzsaures Chinin (2 Mol.) in 200 kg Chloroform löst und in die Lösung unter Kühlung 4,9 kg Phosgen (1 Mol.) oder auch einen Ueberschuss des letzteren einleitet. Die Reaction verläuft nach der Gleichung: $2C_{20}H_{24}N_2O_2.HCl + COCl_2 = CO<^{C_{20}H_{23}N_2O_2.HCl}_{Cl} + C_{20}H_{24}N_2O_2.2HCl$. Nach Beendigung der Reaction lässt man 24 Stunden stehen, entfernt das gebildete saure salzsaure Chinin durch Ausschütteln mit Wasser, wobei der salzsaure Chininkohlensäureester zerlegt wird, destillirt das Chloroform ab und krystallisirt aus Alkohol um. Zur Herstellung der Chlorkohlensäureesters des Cinchonidins verfährt man in analoger Weise. D. R. P. 118122. Vereinigte Chininfabr. Zimmer & Co., Frankfurt a. M.[2]).

Darstellung von Chinaalkaloïdkohlensäureestern ein- oder mehrwerthiger Phenole. Versuche haben ergeben, dass man die Phenoläther der Chininkohlensäure bezw. der Cinchonidinkohlensäure durch Einwirkung der Phenolcarbonate auf die Chinaalkaloïde herstellen kann. Die Reaction verläuft bei den einwerthigen Phenolen ganz allgemein nach dem Schema;

$$C_{20}H_{24}N_2O_2\,CO<^{OC_6H_5}_{OC_6H_5} = CO<^{OC_6H_5}_{C_{20}H_{23}N_2O_2} + C_6H_5.OH.$$

Die neuen Körper sollen in der Medicin Verwendung finden, da

1) Centralbl. f. inn. Med. 1901, No. 33. 2) Chem. Ztg. 1901, S. 206.

sie nicht allein geschmacklos sind, sondern die heilkräftige Wirkung des Chinins und der betreffenden Phenole in sich vereinigen. D. R.-P. 117095. Vereinigt. Chininfabr. Zimmer & Co., Frankfurt a. M.[1]).

Darstellung von Jodchinin und Jodcinchonin bezw. deren Salzen. Sehr verdünnte wässerige oder alkoholische Lösungen von Chinin- oder Cinchoninsalzen versetzt man mit einer Auflösung von Chlorjod in Salzsäure. Beispielsweise werden 50 g salzsaures Chinin in 2 l Wasser bei 40 bis 50° gelöst. Andererseits werden 15 g Jod in 30 g starker Salzsäure mittelst Chlors in Lösung gebracht und diese mit Wasser auf 1/2 l verdünnt. Nun giesst man in langsamem Strahle die Jodlösung in die Chininlösung. Die anfangs gelbe Flüssigkeit entfärbt sich nach und nach vollständig. Durch Ammoniak oder sonstiges Alkali wird nun das jodirte Alkaloïd ausgefällt, gewaschen und schnell im Vacuum getrocknet. Die Verbindungen sollen in der Medicin Verwendung finden. D. R.-P. 126796. Dr. E. Ostermayer, Erfurt.

Cinchoninsalze. Cinchoninsulfophenolat, -kreosotat und bichlorhydrat kann man nach G. Tarozzi[2]) in bequemer Weise durch Zusammenbringen der Lösungen von Cinchoninbisulfat und den entsprechenden Baryumsalzen darstellen. Das Sulfophenolat bildet weisse Schüppchen mit einem Stiche ins Röthliche; es besitzt einen scharf bitteren Geschmack und ist in Wasser — zumal in Wärme — löslich. Eine lauwarme 10%ige Lösung giebt mit Albumin keine Reaction, wird durch Chlorbaryum nicht gefällt, zeigt aber mit Eisenchlorid eine Bläufärbung. Das Salz enthält ungefähr 60% Phenolsulfosäure und 40% Alkaloïd. Das Sulfokreosotat krystallisirt in grünlichgelben Nadeln, die sich in 10 Theilen Wasser lösen. Es schmeckt nicht scharf brennend und wirkt nicht ätzend; der Geschmack ist nur schwach bitter und wenig empyreumatisch. Es coagulirt Eiweiss bezw. Milch nicht. Ammoniak verursacht in der Lösung einen in einem Ueberschusse des Fällungsmittels unlöslichen Niederschlag. Die Lösung in Weinsäure wird durch Natriumbicarbonat gefällt; Chlorbaryum ruft darin keinen Niederschlag hervor, Eisenchlorid giebt eine dunkelviolette Färbung. Der Gehalt an Kreosotsulfosäure beträgt 62%, an Alkaloïd 38%. Das Bichlorhydrat bildet schöne prismatische, durchsichtige Nadeln, die zu Wärzchen gruppirt sind. Es enthält 40% Säure und 60% Alkaloïd. Die wässerige Lösung reagirt schwach sauer. Es ist in 2 Theilen Wasser sowie in Alkohol löslich, schmeckt salzig bitter. Diese Salze sollen antipyretisch und antiseptisch wirken und nach Tarozzis Angaben den Chininsalzen in ihrer Wirkung überlegen sein.

Hydrocinchonin haben Jungfleisch und Léger[3]) durch Einwirkung von verdünnter Schwefelsäure auf Cinchonin erhalten. Sie hatten die erhaltene Base erst für ein Isomeres des Cinchonins

1) Ztschr. f. angew. Chem. 1901, S. 116.
2) Boll. chimico farmaceutico 1901, 377.
3) Chem. Ztg. 1901, 203.

angesehen und Cinchonisin genannt. Genaueres Studium hat aber ergeben, dass es Hydrocinchonin war.

Papaveraceenbasen. Thermochemische Untersuchungen über die hauptsächlichsten Alkaloïde des Opiums; von Emile Leroy. Verfasser formulirt die Resultate seiner thermochemischen Untersuchungen über die hauptsächlichsten Alkaloïde des Opiums, über die er in der vorliegenden, sehr umfangreichen Abhandlung im Zusammenhang berichtet, wie folgt: I. Die Bestimmungen der Verbrennungs- und Bildungswärme der 6 hauptsächlichsten Opiumalkaloïde, des Morphins, Kodeïns, Thebaïns, Papaverins, Narkotins und Narceïns, bestätigen die Anschauungen, welche über die Beziehungen einiger dieser Alkaloïde unter einander in Geltung sind. 1. Das Kodeïn ist der Methyläther des Morphins. — 2. Die zwischen dem Thebaïn und Morphin bestehenden Beziehungen werden durch die Resultate der thermochemischen Untersuchungen bestätigt. — 3. Das Papaverin, Narcotin und Narceïn besitzen eine völlig abweichende Constitution. — II. Die Bestimmung der Neutralisationswärme des Morphiums hat ergeben, dass die verschiedenen Säuren dem Morphin gegenüber genau so reagiren, wie mit anorganischen Basen. Die Bestimmung der Bildungswärmen der Chlorhydrate der 6 Alkaloïde ermöglichte es, die Alkaloïde in Bezug auf ihre Basicität zu vergleichen. Abgesehen von dem sich anormal verhaltenden Thebaïn bestehen die Alkaloïde der Morphingruppe, welche man bekanntlich mit Phenanthren in Beziehung bringt, aus verhältnissmässig starken Basen. Das Papaverin, Narcotin und Narceïn, die man mit dem Isochinolin in Verbindung bringt, sind dagegen schwache Basen. — III. Die Einwirkung der Kalilauge auf die Alkaloïde hat die Gegenwart einer Phenolgruppe im Morphin und die einer sauren Gruppe im Narceïn erkennen lassen. Die Gegenwart dieser Gruppen bewirkt eine Herabminderung der Intensität des basischen Charakters dieser beiden Alkaloïde. Die Untersuchungen haben ferner bestätigt, dass die ätherificirte Hydroxylgruppe des Kodeïns die gleiche ist, welche den Phenolcharakter des Morphins bedingt. — IV. Die thermochemischen Werthe, welche bei der Fällung der Alkaloïde aus ihren Chlorhydraten mittelst Ammoniak erhalten wurden, zeigen, dass diese Alkaloïde im Augenblick ihrer Fällung andere Eigenschaften besitzen, als in krystallinischem Zustand. Die Niederschläge gehen übrigens mehr oder weniger rasch in die krystallinische Form über. — V. Verfasser studirte ferner das Verhalten der Alkaloïde einigen Indicatoren gegenüber. Es ergab sich folgendes: Der Farbenumschlag trat nur in Gegenwart von Wasser in der charakteristischen Weise ein. Die Anwendung eines anderen Lösungsmittels, insbesondere des Alkohols, kann beträchtliche Verwirrung in den Reactionen anrichten. Die Wirkung der freien Alkaloïde auf die Indicatoren hängt von der Stärke des basischen Charakters ab, ein Werth, der durch die

1) Ann. de Chem. et de Phys. (7) 21, 87.

Bildungswärme der Salze, z. B. der Chlorhydrate, gemessen wird. Das Phenolphthaleïn reagirt nur mit denjenigen Alkaloïden, bei denen die Bildungswärme der Chlorhydrate mehr wie 29 bis 30 Cal. beträgt. Lackmus zeigt den basischen Charakter der Alkaloïde nur dort an, wo die Bildungswärme der Chlorhydrate 27 Cal. erreicht. Helianthin reagirt dagegen selbst mit den Alkaloïden von weit geringerem basischem Charakter. Es ist möglich, mit Hülfe von Helianthin und dem Blau C4B die Gegenwart von je einer basischen und einer sauren Gruppe im Narceïn nachzuweisen. — VI. Untersucht wurden vom Verfasser ebenfalls das Mekonin, die Opiansäure und die Hemipinsäure. Die Bestimmung der Verbrennungswärmen ergab einen vollständigen Parallelismus zwischen dem Phthalid und der Phthalsäure einerseits und dem Mekonin und der Hemipinsäure andererseits. Die beiden letzteren Verbindungen sind die Dimethyläther der beiden ersteren. Die Opiansäure und Hemipinsäure zeigen die Beziehungen des Aldehyds zur Säure. Die beiden isomeren Methylester der Opiansäure besitzen fast die gleiche Bildungswärme. Die Untersuchung des opiansauren Kaliums ergab, dass dieses Salz während des Trocknens eine Veränderung erleidet, die von der Art des Trocknens abhängig ist. Dieses Verhalten des Salzes macht es unmöglich, aus einer Bildungswärme irgend welche Schlüsse auf die Stärke der Opiansäure zu ziehen. Die Bildung des Mekonins und des Phthalids aus den zugehörigen Alkoholsäuren scheint unter nur schwacher Wärmeentwickelung vor sich zu gehen. In Uebereinstimmung damit steht die geringe Beständigkeit der zugehörigen Alkoholsäuren und die Leichtigkeit, mit der sie Wasser abspalten. — VII. Es wurden im Anschluss hieran die Bildungs- und Hydrationswärme der Mekoninsäure bestimmt. VIII. Im Verlauf seiner Untersuchung beobachtete Verfasser einige rein chemische, bisher nicht bekannte Eigenschaften der vorher erwähnten Verbindungen. Den Angaben von Decharme entgegen erhält man leicht das neutrale Oxalat des Morphins, wenn man diese Base in der Säure löst. Das Salz krystallisirt mit 4 Mol. Wasser. Es wurden 2 neue Hydrate des Narceïns dargestellt und zwar ein solches mit 1 Mol. und ein solches mit 2 Mol. Wasser. Die Hemipinsäure bildet wie die Phthalsäure mit den Phenolen Phthaleïne.

Ueber die Lloydsche Morphin-Reaction; von Joseph L. Mayer[1]). Bekanntlich giebt Strychnin mit Kaliumdichromat und Schwefelsäure eine intensive Blauviolettfärbung. Nach Untersuchungen von Seward Williams liefert eine Mischung aus Morphin und Hydrastin mit Kaliumdichromat und Schwefelsäure eine ganz ähnliche Reaction. Im letzteren Falle tritt die Blauviolettfärbung indessen auch ohne Zusatz von Kaliumdichromat schon mit Schwefelsäure allein ein. Es kann daher Morphin zum Nachweis von Hydrastin und umgekehrt Hydrastin zur Erkennung von Morphin dienen. Fügt man zu der als Morphin verdächtigen Substanz

1) Am. Journ. Pharm. 1901, S. 353.

eine kleine Menge Hydrastin und einige Tropfen concentrirter Schwefelsäure hinzu, so tritt bei thatsächlichem Vorhandensein von Morphin nach 5 Minuten eine Blauviolettfärbung auf; dieselbe Beobachtung macht man, wenn man zu einer Spur Hydrastin eine geringe Menge Morphin und Schwefelsäure hinzufügt. Der Verfasser hat das Verhalten einer Reihe Alkaloïde gegen Hydrastin und Schwefelsäure untersucht, indem er 1 Theil Hydrastin mit etwa 8 Theilen des anderen Alkaloïdes mischte und mit wenigen Tropfen concentrirter Schwefelsäure mittelst eines dünnen Glasstabes mindestens 5 Minuten lang verrührte. Hydrastin gab mit den angeführten Alkaloïden etc. die nachstehend angegebenen Färbungen:

Akonitin . . .	braun	Digitalin . . .	magahonibraun
Atropin . . .	blassroth	Heroïn . . .	violett b. purpurroth
Berberin . . .	grünlich-braun	Homatropin .	blassgelb
Brucin . . .	hellbraun	Hyoscyamin .	schmutzig-weiss
Chinidin . . .	hellgrün	Koffeïn . . .	schmutzig-weiss
Chinin	gelbgrün	Morphin . .	blauviolett
Cinchonidin . .	schmutzig-weiss	Pilocarpin . .	hellbraun
Cinchonin . .	schmutzig-gelb	Sparteïn . .	gelbgrün
Cocaïn . . .	unverändert	Strychnin . .	schmutzig-weiss
Codeïn . . .	blassroth	Veratrin . . .	violett.

Es zeigte sich hiernach, dass nur Heroïn, Morphin und Veratrin unter den angegebenen Bedingungen eine Violettfärbung geben. Da die mit Veratrin erzeugte Färbung sich mehr einem kirschrothen Farbentone nähert, so scheint das gegenseitige Verhalten von Hydrastin und Morphin gegen Schwefelsäure nicht ohne Werth für den Nachweis dieser Alkaloïde zu sein.

Ueber den Nachweis und die quantitative Bestimmung des Morphins; von F. Wirthle[1]). Zur Isolirung des Morphins empfiehlt Kippenberger, die auf Alkaloïde zu prüfende Flüssigkeit nach deren Ausschüttelung in saurer und alkalischer Lösung mit etwas Alkalibicarbonat zu versetzen und zweimal mit einer Chloroform-Alkoholmischung, die 10% Alkohol enthält, auszuschütteln. Verf. gelang es jedoch, nach diesem Verfahren nur einen Theil des angewendeten Morphins zu gewinnen, offenbar weil der Bicarbonatzusatz zur Bindung des vorhandenen Alkalihydroxydes nicht ausreichte. Leicht gelang die Isolirung des noch in der alkalischen Lösung befindlichen Morphins in der Weise, dass man die Flüssigkeit zunächst schwach salzsauer und hierauf ammoniakalisch machte und mit der Kippenbergerschen Chloroform-Alkoholmischung etwa 5—9 mal ausschüttelte. Einige Versuche, das Morphin nach E. Marquis zu isoliren, wobei die allenfalls mit Ammoniak neutralisirte Lösung auf 70° erhitzt, mit Natriumbicarbonat versetzt und 4 mal mit heissem Essigäther ausgeschüttelt wurde, lieferten kein befriedigendes Ergebniss. Dagegen ist das von E. Marquis empfohlene Reagens zum Nachweise von Morphin — eine Mischung von 2 Tropfen Formalin und 3 cc conc. Schwefelsäure — entschieden

1) Chem. Ztg. 1901, 291.

von allgemeinem Interesse; denn selbst wenn die mit Formalin-Schwefelsäure erhaltene Reaction nicht entscheidend für das Vorhandensein von Morphin sein sollte, so hat das Reagenz doch wegen seiner grossen Empfindlichkeit bei der Vorprüfung Werth, Giebt man zu dem Eindampfrückstand der ammoniakalischen Chloroformausschüttelung einige Tropfen des Reagens, so tritt bei Gegenwart von Morphin eine schöne Violettfärbung ein. Die Reaction ist weit empfindlicher als die mit Jodsäure und kann mit Vortheil benutzt werden, um zu prüfen, ob einer Flüssigkeit das Morphin vollständig entzogen ist.

Ein maassanalytisches Verfahren zur Bestimmung des Morphins durch Kaliumjodat und arsenige Säure in alkalischer Lösung wurde von Reichard[1]) mitgetheilt. Kaliumjodat wird durch Morphin in saurer Lösung reducirt und es scheidet sich freies Jod aus. Setzt man zu der braunen Lösung Ammoniak im Ueberschusse, so entsteht eine viel dunkler braune, sehr beständige Färbung, und das Jod wird durch arsenige Säure in alkalischer Lösung nicht mehr verändert. Nach den Versuchen des Verfassers scheint sich aus dem Reactionsprodukte des Morphins, dem freien Jod und Ammoniak eine sehr beständige braune Verbindung zu bilden. Will man also die Jodausscheidung als Maassstab für den Morphingehalt von Lösungen benutzen, so muss man das Jod aus der Reactionslösung isoliren und gesondert titriren. Verfasser giebt dafür folgende Arbeitsweise an. Man schüttelt das freigewordene Jod mit Chloroform aus der Reactionslösung aus und titrirt es mit arseniger Säure in Natronlauge unter Zusatz von Jodkaliumlösung, oder man dampft das Chloroform erst auf dem Wasserbade nach dem Zusatze der Jodkaliumlösung ab. Von der Arsenlösung giebt Verfasser einen Ueberschuss zu der Jodlösung und titrirt mit Jodlösung zurück.

Ueber die stickstofffreien Spaltungsprodukte des Morphins[2]).

Morphidin, die bei der Destillation des Morphins mit Zinkstaub neben Phenanthren erhaltene ölige Base, besteht nach Vongerichten[3]) aus zwei verschiedenen Basen. Die beiden Componenten zeigen, abgesehen von dem Verhalten ihrer Jodmethylate gegen Natronlauge, fast gleiche Eigenschaften. Beide Basen sind tertiärer Natur, beständig gegen Oxydationsmittel wie Chromsäure und Eisessig; durch Zinn und Salzsäure werden sie leicht in secundäre Basen übergeführt. Dagegen liefert die eine, nur in geringer Menge vorhandene Base ein Jodmethylat, das in seinen Eigenschaften völlig mit den Jodmethylaten des Acridins, der Phenanthridine und des Thebenidins übereinstimmt, während das Jodmethylat der anderen Base mehr die Eigenschaften gewisser Isochinoline und des Anthrochinolins zeigt. Durch Bildung des Morphidins wird die Frage angeregt, ob das Morphin wirklich ein Oxazin oder, wie Verfasser früher annahm, ein mit Phenanthren in Beziehung stehender Chinolin- oder Isochinolinkörper ist.

1) Chem. Ztg. 1901, 328. 2) Pharm. Centralh. 1901, 747.
3) Chem. Ztg. 1901, Rep. 183.

Darstellung von Morphoxylessigsäure. Man erhält die Morphoxylessigsäure, wenn man chloressigsaure Alkalien auf Morphinalkali einwirken lässt. Beispielsweise werden 30 g wasserfreies Morphin in absolut alkoholischer Kalilauge von 5,9 g Kaligehalt gelöst und mit 14 g neutralem monochloressigsauren Kalium unter Zusatz von 600 cc absolutem Alkohol 3 Stunden auf dem Wasserbade erhitzt. Dabei scheidet sich Chlorkalium aus. Darauf versetzt man die erhaltene Lösung noch warm mit alkoholischer Salzsäure, bis alles Kali als Chlorkalium ausgefüllt ist und fügt nach dem Abfiltriren, zu der erkalteten Flüssigkeit so lange absoluten Aether, bis oben eine Trübung entsteht. Im Laufe einiger Stunden scheidet sich die Morphoxylessigsäure in schönen weissen Nädelchen ab. Sie ist leicht löslich in Wasser, unlöslich in Aether und stellt eine in Nadeln schön krystallisirende Substanz von neutraler Reaction dar. Sie wirkt narkotisch ähnlich wie das Morphin, ist aber etwa um das 50fache weniger giftig. D. R.-P. 116806. Knoll & Co. Ludwigshafen a. Rh. [1]).

Codeïnum phosphoricum. Codeïnphosphat soll sich (0,01 : 10) in Schwefelsäure farblos auflösen. Eine rothgelbe bis violettrothe Färbung würde eine Verunreinigung mit Narceïn, Narcotin, Papaverin oder Thebaïn anzeigen, kann aber zuweilen auch durch einen minimalen Eisengehalt der Schwefelsäure hervorgerufen werden. Zuweilen erhält man aber eine anfangs gelbe, dann grün werdende Färbung. Diese Färbung ist nicht auf eine Verunreinigung des Codeïnphosphats, sondern auf einen Selengehalt der Schwefelsäure zurückzuführen [2]).

Verschiedene Beobachtungen über Opiumalkaloïde theilten Pictet und Kramers [3]) mit. Nach einer früheren Angabe ist das 2-Laudanosin (n-Methyltetrahydropapaverin) der Methyläther des Laudanins, da es sich durch Kalilauge und Methyljodid in letzteres überführen lässt. Diese Umwandlung erfolgt viel leichter und fast quantitativ durch Diazomethan. Bei dem Versuche, aus Papaverin eine partielle Synthese des Laudanins zu bewerkstelligen, durch Erhitzen von salzsaurem Papaverin auf 195—200° C., wobei es in Methylchlorid und Trimethylpapaverolin zerfällt, Ueberführung des Letzteren in das Chlormethylat und Reduction desselben, wurde ein isomeres Isolaudanin erhalten, das sich von dem natürlichen Alkaloïde durch die Stellung des Phenolhydroxyles unterscheidet. Durch salpetrige Säure entsteht, je nach den Versuchsbedingungen Papaveraldoxim (Goldschmiedt) oder ein bei 181° C. schmelzendes Nitrosopapaverin. Das Kryptopin enthält, wie das Laudanosin, einen reducirten, am Stickstoff methylirten Pyridinkern. Das Alkaloïd enthält weder ein Sauerstoffatom als Alkohol- oder Phenolhydroxyl, noch eine Ketongruppe. Die Oxydation des 2-Laudanosins führte zu keinem dem Papaveraldin oder dem Kryptopin ähnlichen Körper.

---

1) Chem.-Ztg. 1900, S. 1141. 2) E. Merck's Bericht über 1900.
3) Chem.-Ztg. 1901, 629.

Papaverinol. Unter den Producten, welche Goldschmiedt bei der Oxydation des Papaverins mit Kaliumpermanganat erhielt, befindet sich das Keton Papaveraldin. Durch Reduction des letzteren mit Zink und Essigsäure hat nunmehr L. Stuchlik [1]) den Alkohol Papaverinol $C_{20}H_{21}NO_5$ erhalten, welches aus Alkohol, Chloroform, Benzol in kleinen nadelförmigen, prismatischen, weissen Krystallen ausgeschieden wird. Aus ätherischer Lösung wird durch Einleiten von Salzsäuregas Papaverinolchlorhydrat $C_{20}H_{21}NO_5 \cdot HCl$ gefällt, das durch Auflösen in Alkohol und Ausscheiden daraus durch Aether in zu Drusen vereinigten, gelblichen Krystallnadeln erhalten wird. Die Benzoylirung ergab die Anwesenheit eines alkoholischen Hydroxyls. Mit Jodmethyl im geschlossenen Rohre behandelt, lagert sich das Papaverinol damit zu Papaverinolmethyljodid $C_{20}H_{21}NO_5 \cdot CH_3J$ zusammen, welches aus der alkoholischen Lösung durch Aether in langen, dünnen Nadeln gefällt wird. Es wurden ferner Papaverinolmethylchlorid, -äthylbromid und -benzylchlorid dargestellt.

Protopin ist nach Untersuchungen von J. Gadamer [2]) in verhältnissmässig grosser Menge in der Wurzel von Diclytra spectabilis, der bekannten Fumariacee, enthalten und lässt sich daraus leicht gewinnen. Der Gehalt der Wurzel an Protopin beträgt etwa 1 %. Zur Isolirung hat man nur nöthig, die gepulverte Wurzel mit essigsäurehaltigem Alkohol heiss auszuziehen, den Alkohol abzudestilliren, den Rückstand mit warmen Wasser aufzunehmen, die filtrirte Lösung mit Ammoniak zu versetzen und mit Aether auszuschütteln. Beim Abdestilliren des Aethers fällt dann das Alkaloïd als krystallinisches Pulver aus. Das gereinigte Alkaloïd zeigte in seinen Farbreactionen ganz geringe Verschiedenheiten von reinem Protopin, welche aber nach weiterer Reinigung durch Ueberführung in das Chlorhydrat und Wiederabscheidung mit Ammoniak verschwanden. Verf. spricht die Vermuthung aus, dass in der Wurzel von Diclytra noch andere Alkaloïde enthalten sind, welche dem Protopin zunächst beigemengt sind.

Thebenidin. Unterwirft man nach E. Vongerichten [3]) Thebenin mit Zinkstaub der Destillation, so entsteht Pyren und eine Base Thebenidin $C_{15}H_9N$. Dieselbe wurde in Gestalt eines zu Blättchen oder flachen Nadeln erstarrenden Oeles erhalten. Das Thebenidin ist unlöslich in Wasser, leicht löslich in Alkohol, Aether und Benzol. Mit Jodmethyl verbindet es sich zu $C_{15}H_9N.CH_3J$, welches gelbe, prismenartige Krystalle bildet, die gegen 240° schmelzen.

Das Studium der *Papaveraceen-Alkaloïde* wurde von E. Schmidt [4]) und seinen Mitarbeitern R. Fischer [5]) und M. Wintgen [6]) fortgesetzt. Es wurden untersucht die Alkaloïde von Chelidonium majus, Eschholtzia californica, Glaucium luteum und Sanguinaria canadensis.

1) Monatsh. f. Chem. 1900, 21, 813. 2) Apoth. Ztg. 1901, 621. 3) Ber. d. D. chem. Ges. 1901, 767. 4) Archiv d. Pharm. 1901, 395. 5) ebenda 409. 421. 426. 6) ebenda 438.

Ranunculaceenbasen. Bestimmung des Akonitins in Akonitum-Präparaten; von H. Ecalle[1]). Die bekannten Methoden zur Bestimmung der Alkaloïde in Tincturen, Extracten und derartigen Präparaten gaben bei den Untersuchungen des Verfassers über die Gehaltsbestimmung von Tinctura Aconiti u. s. w. sehr ungenaue Resultate, die bis zu 40 % von einander abwichen. Bei seinen Versuchen, ein exaktes Verfahren für diese Zwecke aufzufinden, bot sich ihm in dem durch Kieselwolframsäure in Alkaloïdlösungen hervorgerufenen Niederschlage ein sehr geeignetes Mittel zur Bestimmung des Aconitins. Nimmt man den Kieselwolframsäure-Alkaloïd-Niederschlag nach der allgemeinen Formel $12\,WO_3 . SiO_2 . 2\,H_2O . 3\,^1/_2$ Alkal. $n\,H_2O$ zusammengesetzt an, so lässt sich die durch Kieselwolframsäure gebundene Alkaloïdmenge leicht berechnen. Unter Annahme der von Freund für Aconitin aufgestellten Formel ($C_{34}H_{47}NO_{11} = 645$) braucht man nur die nach dem Ausfällen mit Kieselwolframsäure durch Glühen und Wägen des Rückstandes gefundene Zahl mit 0,793 zu multipliciren, um die in der angewandten Menge des betreffenden Präparats enthaltene Aconitinmenge zu ermitteln. Zur Ausführung der Bestimmung verfährt der Verfasser in folgender Weise: Man dampft eine bestimmte Menge des zu untersuchenden Präparats — z. B. 125 g Tinctur — auf dem Wasserbade zur Entfernung des Alkohols ein, fügt nach dem Erkalten 6—7 cc 10 %iger Salpetersäure hinzu, bringt die Mischung in einen Scheidetrichter von etwa 250 cc Inhalt, setzt 3—4 cc Ammoniak hinzu und schüttelt mit Aether aus, bis einige Tropfen des Aetherauszuges nach dem Verdampfen des Aethers auf einem Uhrglase mit Mayerschem Reagens keine Reaktion mehr zeigen. Die ätherischen Auszüge schüttelt man in einem zweiten Scheidetrichter von etwa 750 cc Inhalt mit 6—7 cc 10 %iger Salpetersäure, die man mit 12—15 cc Wasser verdünnt hat, zieht die saure Flüssigkeit ab und schüttelt den Aether wiederholt mit Wasser aus, bis letzteres keine saure Reaction mehr zeigt. Man erwärmt dann die salpetersäurehaltige, mit den Waschwässern vereinigte Lösung gelinde, um den aufgenommenen Aether zu entfernen, und versetzt dieselbe nach dem Erkalten mit 7—8 cc einer 5 %igen, in 100 cc 12—15 cc 10 %iger Salpetersäure enthaltenden Lösung von Kieselwolframsäure. Die Mischung wird dann über freier Flamme zum Sieden erhitzt. Nach 24stündigem Stehen wird der entstandene Niederschlag — nachdem man sich überzeugt hat, dass alles Alkaloïd ausgefällt ist — auf einem Filter gesammelt, mit Wasser sorgfältig ausgewaschen, getrocknet und nach dem Glühen in einem Porzellantiegel zur Wägung gebracht. Durch Multiplication der gefundenen Menge mit 0,793 erhält man die in dem angewandten Präparat enthaltene Gewichtsmenge Aconitin. Handelt es sich um die Untersuchung von Aconitinextract, so muss man dasselbe mit einer genügenden Menge Wasser verdünnen. Die Controllversuche, welche der Ver-

1) Journ. de Pharm. et Chim. 1901, XIV, S. 97.

fasser mit Queckenwurzelextract, das mit einer bestimmten Menge Aconitin versetzt war, ausführte, gaben sehr genaue Resultate. Auch führten die in Tincturen und Extracten aus Aconitblättern und -knollen ausgeführten Bestimmungen zu gleichartigen Ergebnissen.

Ueber die Einwirkung von Alkalien auf das *Damascenin*, das Alkaloïd der Samen von Nigella damascena, berichtete H. Pommerehne [1]). Das Damascenin erleidet beim Behandeln mit Alkalien eine Veränderung infolge molekularer Umlagerung und wird dabei in einen Körper von saurer Natur übergeführt.

Die Beziehungen des Canadins zum Berberin sind durch Untersuchungen von J. Gadamer [2]) aufgeklärt worden. Obgleich das Canadin bereits früher von E. Schmidt durch Behandlung mit Jod in alkoholischer Lösung in das um 4 Wasserstoffatome ärmere Berberin übergeführt werden konnte, zeigte es doch ein von dem aus Berberin durch Reduction entstehenden Hydroberberin namentlich im Schmelzpunkt abweichendes Verhalten. Das Canadin ist also mit dem Hydroberberin nicht identisch, wohl aber isomer. Die Art der Isomerie ist nun durch Gadamer aufgeklärt worden, indem es ihm gelungen ist, das inactive Hydroberberin mit Hilfe von Bromkamphersulfosäure in eine links- und eine rechtsdrehende Modification zu spalten, von welcher sich die linksdrehende als vollständig identisch mit dem ebenfalls linksdrehenden Canadin erwies. Im weiteren diskutirt der Verf. die für das Berberin von Perkin aufgestellte Formel und giebt eine neue Formel, welche den Eigenschaften des Berberins besser Rechnung trägt als die Perkin'sche Formel. Das Berberin ist nach Ansicht des Verf. entgegen den bisherigen Anschauungen als quaternäre Base anzusehen.

Zwei neue Methoden zur *Bestimmung des Berberins* veröffentlichte H. M. Gordin [3]).

Die erste Methode beruht darauf, dass aus einer Lösung von saurem Berberinsulfat durch Jodkalium das Berberin als Hydrojodid ausgefällt wird und saures Kaliumsulfat entsteht, welches alkalimetrisch mit Phenolphthaleïn als Indicator titrirt werden kann. Um die Bestimmung auch auf andere Berberinsalze und freies Berberin anwenden zu können, müssen diese in das saure Sulfat verwandelt werden, was in alkoholischer, nicht in wässriger Lösung leicht ausführbar ist, indem man die Lösung mit alkoholischer Schwefelsäure versetzt und um die Fällung vollkommen zu machen der Flüssigkeit noch das gleiche Volumen Aether hinzufügt. Der gebildete Niederschlag wird mit Aether-Alkohol ausgewaschen, in Wasser gelöst, mit Jodkalium versetzt, auf ein bestimmtes Volumen aufgefüllt und in einem Theil der filtrirten Flüssigkeit die freie Säure titrirt. Da das saure Berberinsulfat in Aether-Alkohol nicht ganz unlöslich ist, hat Verf. den Correc-

1) Archiv d. Pharm. 1901, 34. 2) ebenda 1901, 648.
3) ebenda 1901, 638.

tionsfaktor ermittelt und denselben zu 0,0000526 g Berberin für jedes cc des angewandten Aether-Alkohols gefunden. Zur Bestimmung des Berberins in Drogen werden dieselben mit Alkohol extrahirt und der alkoholischen Lösung in der eben beschriebenen Weise weiter behandelt. Alkoholische Auszüge von Drogen, welche mehr als 10—15 % Wasser enthalten wie z. B. Extractum Hydrastis fluidum lassen sich für diese Bestimmung nicht mit voller Genauigkeit verwenden, dagegen führt hier die zweite Methode zum Ziele. — Die zweite Methode beruht darauf, dass man aus einer neutralen oder nur sehr schwach sauren, sehr verdünnten Lösung das Berberin durch überschüssige Jodkaliumlösung als Hydrojodid ausfällen kann, welches leicht in das sehr schwer lösliche Acetonberberin übergeführt werden kann. Letzteres lässt sich bei 100—105° bis zum constanten Gewicht ohne Zersetzung trocknen. Zur Bestimmung des Berberins in Drogen extrahirt man 20 g derselben mit heissem Alkohol, dampft den Auszug auf dem Wasserbade bis auf etwa 20 cc ein, verdünnt mit Wasser auf 500 cc und filtrirt die Flüssigkeit, nachdem man sie mit 2—3 g Talcumpulver 15—20 Minuten geschüttelt hat. 250 cc des Filtrates werden mit 15—20 cc 20 %iger Jodkaliumlösung versetzt, der Niederschlag auf einem kleinen Filter gesammelt und nach dem Auswaschen mit 2 %iger Jodkaliumlösung mittelst einer bekannten Menge Wasser in einen Erlenmeyerkolben von etwa 400 cc gebracht. Der Kolben wird dann 10 Minuten auf 60—70° erwärmt und der Inhalt mit dem halben Volumen Aceton 10 Minuten lang geschüttelt; darauf werden 5 cc 10 %iger Natronlauge hinzugefügt und wieder geschüttelt, bis alles Hydrojodid in das in seidenglänzenden Krystallen sich ausscheidende Acetonberberin verwandelt ist, eventl. erwärmt man wieder auf 50—60°, bis die Umwandlung erreicht ist. Nach dem Erkalten wird soviel Wasser hinzugefügt, dass das Aceton etwa 1/9 der Flüssigkeit ausmacht. Nach 24 stündigem Stehen wird der Niederschlag im Platina-Goochtiegel gesammelt mit Wasser gewaschen, zunächst über Schwefelsäure bis zum Verschwinden des Wassers und dann bei 105° getrocknet und gewogen. Für jedes cc der Mutterlauge sind 0,0000273 g Berberin hinzuzuaddiren. Von Extractum Hydrastis fluidum werden für diese Bestimmung 20 cc auf 500 cc mit Wasser verdünnt und dann in der beschriebenen Weise weiter behandelt.

Das nach der Methode von Gaze durch 12 stündiges Erhitzen von Acetonberberin mit Alkohol und Chloroform dargestellte *Berberin* ist nach den Untersuchungen von M. Gordin und Merrell[1]) kein freies Berberin, sondern das salzsaure Salz desselben, welches sich dadurch bildet, dass das Chloroform sich zersetzt und den nöthigen Chlorwasserstoff liefert.

Solanaceenbasen. Die *Prüfung des Atropinum sulfuricum* durch Bestimmung des Schmelzpunktes führt nach Untersuchungen

1) Arch. d. Pharm. 1901, 626.

von J. Gadamer[1]) nicht zu sicheren Ergebnissen, eine Ansicht, welche auch von E. Merck[2]) geäussert wurde. Nach Merck ist es nothwendig das Atropinsulfat bei der Bestimmung des Schmelzpunktes zuletzt recht langsam zu erhitzen, weil der Schmelzpunkt sonst zu hoch gefunden wird (bis 190°). Diese Angabe von Merck wurde von Gadamer bestätigt, ausserdem fand derselbe noch, dass der Schmelzpunkt des Atropinsulfats durch ganz geringe Mengen Feuchtigkeit um 20° herabgedrückt werden kann. Die Bestimmung des Schmelzpunktes des Golddoppelsalzes, welche nach E. Merck zur Prüfung des Atropins geeignet sein soll, ist nach Gadamer auch nicht empfehlenswert. Das einzige Mittel, einen Gehalt des Atropins an Hyoscyamin festzustellen, ist die Polarisation. Die Darstellung eines völlig inactiven Atropins im Fabrikbetriebe hält Gadamer für durchaus nicht schwierig.

Eine mikrochemische Reaction auf Atropin; von N. Schoorl[3]). Zur Erkennung des Atropins auf mikrochemischem Wege hielt Verf. die Jodwasserstoffsäure am besten geeignet, weil sie mit den Tropinen deutlich erkennbare Krystallformen bildet; dabei ist nicht nöthig, nach Ladenburg die Spaltung des Alkaloïds in Tropin und Tropasäure durch vorsichtige Erwärmung mit Barytlösung zu bewirken, sondern einfacher auf folgende Weise: Ein wenig Alkaloïd oder Alkaloïdsalz wird auf einem Objectträger mit einem Tropfen 30 %iger Natronlauge betupft und über der Flamme leicht erwärmt. Sobald das Alkaloïd zu einem ölartigen Tropfen geschmolzen ist, wird es durch Rühren mit einem Platindraht gut in der Lauge vertheilt. Man erhitzt nun weiter und lässt die entweichenden alkalischen Dämpfe auf darüber gehaltenen Objectgläschen sich condensiren, setzt ein kleines Tröpfchen Salzsäure zu und lässt unter Reiben mit dem Platindraht zur Krystallisation eintrocknen. Den Rückstand löst man in sehr wenig Wasser und setzt ein kleines Körnchen Jodkalium zu, worauf man alsbald das Jodhydrat in scharf begrenzten Nadeln und Rauten sich ausscheiden sieht. Ein Controllversuch zeigte, dass die Verbindung das jodwasserstoffsaure Salz von Tropin sei. Wenn man es mit einer Kombination von Atropin und Strychnin oder Veratrin zu thun hat, benutzt man vorher die Flüchtigkeit der Tropinbase mit Wasserdampf. Bei einer Mischung von Koffeïn mit Atropinsulfat (auch Koffeïn lässt sich mit Wasserdampf überdestilliren) muss das Koffeïn erst wegsublimirt werden.

Das Verhalten von Atropin und Cocaïn im Thierkörper erscheint nach neueren Arbeiten von W. Wiechowski[4]) im Wesentlichen aufgeklärt. Derselbe gelangte zu folgendem Ergebniss: Cocaïn und Atropin verhalten sich im Thierkörper insofern analog, als beide eine weitgehende Zersetzung erleiden. Das Atropin jedoch in viel geringerem Maasse. Von Cocaïn werden im Mittel 5 %, von Atropin 33 % unverändert durch die Nieren

1) Arch. d. Pharm. 1901, 333. 2) E. Merck's Bericht über 1900.
3) Nederl. Tijdschr. voor Pharm. Chemie en Toxicol. 1901, Juli.
4) Arch. f. exper. Path. u. Pharm. 46, Heft 1 u. 2.

ausgeschieden. Das Kaninchen zersetzt das Cocaïn vollständig. Ecgonin oder Tropin als Zersetzungsproducte des Cocaïns bezw. Atropins werden in nachweisbaren Mengen nicht ausgeschieden.

Zur Identificirung des Tropins giebt Vreven[1]) folgende neue Reactionen an: Mit Cadmiumkaliumjodid geben concentrirte Tropinlösungen in schwach saurer Lösung einen krystallinischen Niederschlag, der aus gutausgebildeten hexagonalen Tafeln besteht. Das Salz schmilzt oberhalb 200° C. zu einer klaren Flüssigkeit. Mit dem Phosphormolybdänsäure-Reagens giebt Tropin in schwach saurer Lösung einen gelblichen Niederschlag, der aus mikroskopischen verfilzten Krystallnadeln besteht. Bei steigender Temperatur färbt die Verbindung sich grün und zersetzt sich, ohne zu schmelzen. Diese beiden Reactionen unterscheiden das Tropin leicht von den 4 hauptsächlichen mydriatischen Alkaloïden aus den Solaneen. Diese geben mit Cadmiumkaliumjodid entweder amorphe oder krystallinische Niederschläge von ganz anderem Aussehen; mit Phosphormolybdänsäure geben sie nur amorphe Niederschläge.

Ueber Tropinsäuren und die optischen Functionen der asymmetrischen Kohlenstoffatome im Tropin und Ecgonin; von J. Gadamer[2]).

Elektrolytische Darstellung von Tropinon. D. R.-P. No. 118657 von E. Merck in Darmstadt. In Patent No. 89597 ist die Darstellung von Tropinon aus Tropin oder Pseudotropin mittelst Chromsäure beschrieben worden. Später wurde die gleiche Ueberführung vermittelst Ferricyankalium, Kaliumpermanganat und Bleisuperoxyd bewirkt. Neuere Versuche haben nun ergeben, dass das Tropin auch durch die anodische Oxydation in hoher Ausbeute in Tropinon überführbar ist. Man arbeitet hierbei in saurer oder alkalischer Lösung mit Bleielektroden, sowie unter Anwendung eines Diaphragmas. Zur Erzielung hoher Ausbeuten ist es vortheilhaft, bei der Elektrolyse eine niedrige Temperatur einzuhalten.

Ueber die Beziehungen des Hyoscyamins zu Atropin und des Scopolamins zu i-Scopolamin berichtete J. Gadamer[3]).

In dem sog. *Mandragorin*, dem Alkaloïd der Mandragorawurzel, in welchem sie bereits früher das Hyoscyamin als Hauptbestandtheil festgestellt hatten, haben Thoms und Wentzel[4]) auch die Anwesenheit von Scopolamin constatirt, ausserdem wurde noch die Anwesenheit einer dritten Base, welche als ein Piperidinderivat aufzufassen ist, nachgewiesen.

Zur Bestimmung des Nikotins in Tabaken und wässrigen Tabaksauszügen zerreibt man nach J. Foth[5]) den lufttrocknen Tabak möglichst fein, verrührt 6 g in einer Porzellanschaale mit 10 cc Natronlauge (20 g NaOH in 100 cc Wasser gelöst), giebt so viel Gips zu, bis die Masse pulverig wird, und schüttelt sie

---

1) Chem. Ztg. 1901, Rep. 12. 2) Archiv d. Pharm. 1901, 663.
3) Arch. d. Pharm. 1901, 294. 4) Ber. d. D. chem. Ges. 1901, 1023.
5) Chem. Centralbl. 1901, I, No. 17.

mit 100 cc eines Alkohol-Petroleumäthergemisches aus, lässt dann eine Stunde absitzen und pipettirt möglichst schnell 25 cc ab. Zu dieser Menge giebt man 40—50 cc Wasser und einen Tropfen Jodeosin, einen Ueberschuss $^1/_{10}$-Normalschwefelsäure und titrirt mit $^1/_{10}$-Normalnatronlauge zurück. Von Tabaksaucen nimmt man 10 g in Arbeit. Von Ammoniak gingen im höchsten Falle 0,0005 g in die 25 cc Aetherlösung über. Die Methode nach Keller hat nach des Verf. Ansicht zwei Fehler. Die wässrige Laugenlösung hält wechselnde Mengen Nikotin zurück, und beim Verjagen des Aethers durch einen Luftstrom verflüchtigt sich ebenfalls Nikotin. Man erhält daher nach Keller stets zu wenig Nikotin.

Salicylsaures Nikotin. Das Verfahren zur Darstellung einer festen Verbindung aus Salicylsäure und Nikotin, die sich vollständig verflüchtigen lässt und im Gartenbau oder in der Landwirthschaft zur Vertilgung von Insekten oder Mehlthau Verwendung findet, besteht darin, dass man etwa 42 Gewichtstheile Salicylsäure zu 50 Gewichtstheilen Nikotin giebt, erhitzt und alsdann auskrystallisiren lässt. Die Mutterlauge entfernt man, trocknet und pulverisirt das erhaltene Product. Amer. Pat. 685059. G. H. Richards, London [1]).

Verschiedene Alkaloïde. Künstliches Cocaïn. O. Eberhard [2]) theilte mit, dass in Amsterdam eine Fabrik gegründet worden ist, die ein neues, vereinfachtes Verfahren zur synthetischen Herstellung von reinem Cocainum hydrochloricum aus den Rohalkaloïden der Javacocablätter ausnützt. Das auf synthetischem Wege hergestellte Cocaïn ist im Allgemeinen viel reiner, als das Product, welches durch Reinigung des rohen Handelscocaïns hergestellt wird, da besonders die Entfernung des schädlichen Isatropylcocaïns nur schwierig vollständig gelingt, während dies bei dem Abbau der Rohalkaloïde und der darauf folgenden Synthese zu Cocaïn viel sicherer erreicht wird. Das neue Präparat entspricht den Anforderungen des D. A.-B. IV vollkommen; bei der Prüfung mit Ammoniak tritt während der vorgeschriebenen und sogar auch noch längere Zeit nicht die geringste Trübung oder Krystallbildung ein. Beim Schütteln des Glases entsteht dann aber eine kräftige Ausscheidung der Base in schönen Nadeln.

Petroleum zur Cocaïnbestimmung. Ein für Alkaloïdbestimmungen sehr geeignetes Extractionsmittel ist nach W. R. Lamar [3]) das sogen. „Kerosene Oil“, unter dem man wohl rectificirtes amerikanisches Petroleum versteht. Zur Cocaïnbestimmung empfiehlt Verf. die folgende, auf dem bekannten Verfahren von Squibb aufgebaute Methode. Man bringt 25 g gepulverter Cocablätter in ein etwa 450 cc fassendes Deckelgefäss, fügt 25 cc etwa 2 %iger Ammoniakflüssigkeit hinzu und lässt dieselbe unter öfterem Umrühren eine halbe Stunde auf die Blätter einwirken. Ist dann, wenn der Deckel abgenommen und die Masse durch-

1) Chem. Ztg. 1901, S. 1019. 2) Pharm. Ztg. 1901, 646.
3) Amer. Journ. of Pharm. 1901, No. 3; d. Pharm. Ztg. 1901, 275.

gerührt wird, der Geruch nach Ammoniak noch vorhanden, so fügt man nach und nach 75 cc Kerosenöl unter flottem Rühren hinzu. Das Gefäss wird dann wieder geschlossen und eine Stunde oder länger stehen gelassen, von 10 zu 10 Minuten aber einmal durchgerührt. Darauf wird das Ganze in einen 500 cc haltenden Perkolator gepackt und mit Kerosenöl so perkolirt, dass 6 oder 8 Tropfen in der Minute ablaufen. Man sammelt 450 cc Perkolat, obgleich schon 300 cc zur vollkommenen Erschöpfung der Blätter genügen. Das Perkolat schüttelt man mit 25 cc $^1/_{10}$-Normalsalzsäure 10 Minuten lang aus, trennt nach etwa 20 Minuten die wässrige Schicht einschliesslich der Emulsionszone von dem Oel und behandelt dieses nochmals in gleicher Weise mit Salzsäure. Die vereinigten salzsauren Lösungen werden nun mit 20 cc Aether ausgeschüttelt, die Schichten getrennt und die wässrige Schicht nochmals mit 15 cc Aether geschüttelt, wodurch die letzten Spuren von Oel und Farbstoffen entfernt werden. Die wässrige Lösung wird darauf scharf abgetrennt, der zurückbleibende Aether zwei Mal mit je 5 cc Wasser ausgeschüttelt, worauf man die so gewonnenen wässrigen Flüssigkeiten mit der salzsauren Lösung vereinigt. Diese wird durch 2,5 %ige Ammoniaklösung schwach alkalisch gemacht, wozu etwa 8—9 cc erforderlich sind. Durch dreimalige Ausschüttlung mit 40, 30 und 30 cc Aether extrahirt man nun das reine Alkaloïd, wobei auf die sorgfältigste Trennung der Schichten und Nachwaschen mit Aether geachtet werden muss, und ermittelt die Menge desselben nach vorsichtiger Verdunstung des Aethers durch Wägung oder Titration des drei Stunden lang bei 60° C. getrockneten Rückstandes.

Ueber die *Alkaloïde von Corydalis cava* berichtete J. Gadamer[1]) auf der Naturforscherversammlung zu Hamburg. Aus den Wurzelknollen der genannten Fumariacee waren bislang 6 Alkaloïde isolirt worden und zwar Corydalin, Corybulbin, Corycavin, Bulbocapnin, Corytuberin und Corydin. Verf. bestätigt die Existenz der ersten 5 Alkaloïde, das Corydin erwies sich dagegen als ein Gemisch verschiedener Basen. Aus diesem Basengemisch konnte Verf. eine Reihe von krystallisirten Basen isoliren, während ein amorphes, bisher noch nicht weiter untersuchtes Basengemisch noch übrig blieb. An krystallisirten Basen fand der Verf. Isocorybulbin $C_{21}H_{25}NO_4$ Smp. 179—180°, Corycavamin $C_{21}H_{21}NO_5$ Smp. 149°, Corydin $C_{21}H_{25}NO_4$ oder $C_{21}H_{23}NO_4$ Smp. 129—130°. Ferner eine noch nicht untersuchte, wie das Corydalin bei 135° schmelzende Base, welche von letzterem aber verschieden ist.

Ueber die Alkaloïde der Corydalis cava, besonders über die Umwandlung von Corybulbin in Corydalin, berichteten auch Dobbie, Lauder und Paliatseas. Die Verf. haben bewiesen, dass Corybulbin, $C_{18}H_{16}NO(OCH_3)_3$, eine Hydroxylgruppe enthält und ein Monoacetylderivat $C_{18}H_{15}N(OCH_3)_3 . O . C_2H_3O$ bildet. Durch Behandlung mit concentrirtem Jodwasserstoff geben die beiden

1) Apoth. Ztg. 1901, 687.

Alkaloïde dasselbe Phenolderivat $C_{18}H_{15}N(OH)_4HJ$. Corybulbin kann durch Behandlung mit äquivalenten Mengen Methyljodid und Kaliumhydroxyd in methylalkoholischer Lösung in Corydalin $C_{18}H_{15}N(OCH_3)_4$ umgewandelt werden [1]).

Ueber Corybulbin; von J. Gadamer und D. Bruns [2]). In einer vorläufigen Mittheilung berichten die Verf. über die Beziehungen des Corybulbins zu dem Corydalin und über die Analogien zwischen dem Dehydrocorydalin und dem Dehydrocorybulbin bezw. den aus beiden durch Reduction zurückgewonnenen Basen. Das optische Drehungsvermögen des Corybulbins haben die Verf. zu $[\alpha]_{D20} = + 303,3°$ ermittelt. Ferner beschreiben die Verf. das Verhalten des Corybulbins gegen Jod sowie die Darstellung des Dehydrocorybulbins, des Goldsalzes desselben und die Reduction des Dehydrocorybulbins zu i-Corybulbin.

Die physiologische Rolle des Cytisins in Cytisus laburnum characterisirte H. van Gulik [3]) auf Grund eingehender Studien wie folgt: Cytisin dient als Stickstoff lieferndes Material zum Aufbau der Pflanze und ist als Zwischenstufe bei der Eiweissbildung zu betrachten. Es findet sich desshalb überall, wo Neubildungen vor sich gehen oder wo Nährmaterial für benachbarte Gefässe angehäuft wird. Dagegen verschwindet es aus allen vollkommen ausgebildeten Zellen, die beim Aufbau von Eiweiss keine Rolle spielen, ebenso aus allen Zellen, die ausser Function gesetzt sind, und schliesslich auch dort, wo zwar noch ein Verbrauch von Reservestoffen, jedoch keine Neubildung mehr entsteht, z. B. in den Samenlappen.

Die Alkaloïde der Steppenraute, Peganum Harmala, studirte bereits im Jahre 1837 Goebel. Derselbe entdeckte in den Samen der Pflanze zwei Alkaloïde, das Harmin und Harmalin, und beschrieb ferner einen rothen Farbstoff, das Harmalaroth, der sich unter der Einwirkung von Alkohol und atmosphärischer Luft aus den genannten Alkaloïden bilden sollte. O. Fischer [4]) hat die chemische Untersuchung der Steppenraute von Neuem aufgenommen und dabei folgende Körper isolirt: Harmin, $C_{13}H_{12}N_2O$, eine einsäurige Base, die bei 257—259° schmilzt und in seidenglänzenden, farblosen, rhombischen Prismen oder Nadeln krystallisirt; Harmol $C_{12}H_{10}N_2O$ und Harman $C_{12}H_{10}N_2$, Harmalin $C_{13}H_{14}N_2O$ und Harmalol $C_{12}H_{12}N_2O$. Von diesen Stoffen wurden ferner eine Anzahl Derivate dargestellt und beschrieben. Harmalin und Harmalol sind basische Farbstoffe und besitzen schon desshalb ein hervorragendes Interesse.

Pilokarpin. Nach den Angaben von Hardy und Calmels soll Pilokarpin sich leicht in das um CH_2 ärmere Pilokarpidin überführen lassen. Pinner und Kohlhammer [5]), welche diese

---

1) Pharm. Ztg. 1901, 109. 2) Archiv d. Pharm. 1901, 39.
3) Nederl. Tijdschr. v. Pharm. 1901, Sept; d. Pharm. Ztg. 1901, 889.
4) Chem. Studien über d. Alkal. der Steppenraute, Erlangen 1901, A. Deichert's Verlag; d. Pharm. Ztg. 1901, 865.
5) Ber. d. D. chem. Ges. 1901, 1424.

Angabe prüften, ist dies jedoch nicht gelungen. Ebensowenig erhielten sie, wie die französ. Chemiker behaupteten, durch 24stündigem Kochen der Base mit Wasser am Rückflusskühler Pyridinmilchsäure, noch gelang ihnen die Oxydation des Pilokarpins zur Pyridintartronsäure und zur Nikotinsäure. Die Angabe der beiden genannten Chemiker haben sich somit nicht bestätigen lassen. Das von Chastaing dargestellte Perbromid des Pilokarpins $C_{11}H_{14}Br_2N_2O_2 . HBr_3$ konnten die Verfasser dagegen leicht erhalten durch Einwirkung von mit Essigsäure verdünntem Brom auf Pilokarpin in essigsaurer Lösung. Dieses Dibrompilokarpinperbromid bildet gelbrothe Nadeln, welche leicht in warmem Eisessig und in Alkohol, schwer in Aether und nicht löslich in kaltem Wasser sind. Beim Kochen mit Wasser lösen sie sich unter Zersetzung. Uebergiesst man das Perbromid mit verdünntem Ammoniak, wobei sich Stickstoff entwickelt, lässt kurze Zeit stehen, bis die Masse farblos geworden ist, und krystallisirt aus verdünntem Alkohol um, so gelangt man zum Dibrompilokarpin $C_{11}H_{14}Br_2N_2O_2$. Dasselbe krystallisirt in langen, farblosen, glänzenden Prismen, die in Alkohol, Aether, Aceton, Chloroform leicht, in Wasser schwer löslich sind und bei 79° schmelzen. Die Salze sind sämmtlich sehr leicht löslich. Erhitzt man Pilokarpin mit Brom und Wasser im geschlossenen Rohre auf 100°, so erhält man Bromkarpinsäure $C_{10}H_{15}BrN_2O_4$, welche in derben farblosen Prismen krystallisirt. Sie ist in Wasser schwer löslich, eine ziemlich starke Säure und zersetzt Karbonate mit Leichtigkeit. Das Baryumsalz $C_{10}H_{13}BrN_2O_4Ba + 5K_2O$ wird aus der Lösung durch Alkohol als mikrokrystallinischer Niederschlag abgeschieden; es ist in Wasser äusserst leicht löslich.

Weitere Mittheilungen zur Kenntniss des Pilocarpins machte D. Jowett[1]). Wenn Brom auf Isopilocarpin in essigsaurer Lösung reagirt, bildet sich Dibromisopilocarpinperbromid als Hauptproduct; es entstehen aber auch kleine Mengen von Monobromisopilocarpin und Isopilocarpinsäure. Dibromisopilocarpinperbromid, $C_{11}H_{14}O_2N_2Br_2 . HBr$, krystallisirt in Nadeln vom Schmelzpunct 165°. Bei der Behandlung mit Ammoniak bildet sich Dibromisopilocarpin, $C_{11}H_{14}O_2N_2Br_2$. Bei der Reduction dieser Base verwandelt sie sich in Isopilocarpin. Monobromisopilocarpin, $C_{11}H_{15}O_2N_2Br$, bildet Nadeln, die bei 164° schmelzen. Isopilocarpinsäure, $C_{11}H_{16}O_4N_2$, wurde nur als Oel erhalten; sie ist einbasisch. Dibromisopilocarpin liefert bei der Oxydation mit Permanganat Bromwasserstoff, Ammoniak, Methylamin, eine neue, Pilopinsäure genannte Säure, $C_8H_{11}O_4N$, und die Säure $C_7H_{10}O_4$, welche schon beschrieben worden ist und nun Pilopsäure genannt wird. Die Pilopinsäure krystallisirt schwer und bildet durchsichtige Platten vom Schmelzp. 98°. Sie ist linksdrehend und eine einbasische Lactonsäure. Bei der Oxydation entsteht Ammoniak und Pilopsäure. Wenn Brom auf Isopilocarpin in wässriger Lö-

1) Chem. Ztg. 1901, 352.

sung bei 100° im zugeschmolzenen Rohre einwirkt, werden folgende Produkte gebildet: Dibromisopilocarpinsäure, Monobromisopilocarpinsäure, Brompilopinsäure und Brompilopsäure, Ammoniak und Methylamin, wovon die beiden erstgenannten Säuren die Hauptprodukte in ungefähr gleichen Mengen sind. Das zuerst von Pinner und Kohlhammer dargestellte Dibrompilocrrpin wurde weiter untersucht. Es schmilzt rein bei 95°, nicht bei 79°, und ist rechtsdrehend.

Zur therapeutischen und pharmaceutischen Behandlung des Pilocarpins; von Lilienfeld[1]).

Strychnin als Reagens auf Chlorate und Bromate; von Fages[2]). Eine salpetersaure Lösung von Strychnin wird bekanntlich durch Kaliumchlorat roth gefärbt; indessen ist die Reaction zum Nachweis des Alkaloïds wenig geeignet, da sie erst eintritt, wenn das Strychnin in grösserer Menge als das Chlorat vorhanden ist. Hingegen kann dieses Verhalten der salpetersauren Strychninlösung zum Nachweis von Chloraten sowie von Bromaten dienen. Bringt man zu 1 cc einer Lösung von 0,81 g Strychnin in 24 cc kalter Salpetersäure vom specifischen Gewicht 1,334 1—2 Tropfen einer Chloratlösung, so entsteht sofort oder nach einiger Zeit — je nach dem geringeren oder grösseren Chloratgehalt der Lösung — eine intensiv rothe Färbung. Die Reaction wird durch Hypochlorite, Chlor und Salzsäure sowie durch Eisenchlorid beeinträchtigt; die Chloride stören die Reaction, wenn sie in grösserer Menge vorhanden sind. Jodate und Perchlorate geben mit dem Reagens keine Färbung, Permanganate werden entfärbt und heben daher die Reaction mit Chloraten nicht auf. Beim Schütteln der rothen Mischung mit Schwefelkohlenstoff, Aether, Chloroform und ähnlichen Agenzien tritt keine Veränderung der Färbung ein. Die Reaction zeigt neben ihrer Einfachheit den Vortheil, dass sie bei Gegenwart von Nitraten, Nitriten, Perchloraten, Jodaten, Permanganaten u. a. Anwendung finden kann.

Darstellung von Yohimbin. Yohimbin wird extrahirt, indem man die gepulverte Yohimbe-Rinde mit verdünnter Essigsäure behandelt, und das Alkaloïd aus der so erhaltenen Lösung durch Zusatz von Natriumcarbonatlösung ausfällt, Nach dem Trocknen und Umkrystallisiren aus Alkohol erhält man weisse Nadeln, die fast unlöslich in Wasser sind, bei 234° C. schmelzen und die Zusammensetzung $C_{22}H_{30}N_2O_4$ oder $C_{23}H_{32}N_2O_4$ haben. Die Salze des Yohimbins werden durch Auflösen desselben in verdünnten Säuren und Abdampfen der Lösung bis zur beginnenden Krystallisation erhalten. Engl. Pat. 11647. L. Spiegel, Berlin[3]).

Ueber Yohimbin (Spiegel); von Heinrich Zellner[4]).

1) Ztschr d. Oesterr. Ap.-Ver. 1901, No. 29; Pharm. Ztg. 1901, 607.
2) Ann. Chim. analyt.
3) Durch Chem.-Ztg. 1901, S. 960.
4) Pharm. Ztg. 1901, 58.

6. Glykoside und Bitterstoffe.

Ueber Spaltungen von Glykosiden durch Schimmelpilze; von Andre Brunstein[1]). Vor einiger Zeit hat Puriewitsch einigen Schimmelpilzen (Aspergillus niger, A. glaucus und Penicillium glaucum) Glykoside als Nahrung zu geben versucht und dabei ermittelt, dass die Pilze die Glycoside in Glukose und Benzol- oder Phenolderivat spalten. Die Glykose wird vom Mycel aufgenommen, das Phenol- oder Benzolderivat wird entweder auch aufgenommen oder bleibt in der Lösung, ohne eine weitere Umwandlung zu erfahren. Die Spaltung vollzieht sich unter dem Einfluss von Emulsin. Diese Versuche wurden vom Verfasser für eine grössere Zahl von Schimmelpilzen und für mehrere Glykoside wiederholt. Helicin (das Glykosid des Salicylaldehyds) wurde von allen Pilzen gespalten, bei Penicillium glaucum, Aspergillus niger und A. Oryzae trat dabei ein starker Geruch nach Salicylaldehyd auf. Immer beeinflusst das Helicin das Wachsthum des Pilzes ungünstig, der Salicylaldehyd scheint zwar manchmal gleich nach seiner Abspaltung verarbeitet zu werden — bei Aspergillus Wentii verschwindet er völlig — vielfach wird er aber nur zu Salicylsäure oxydirt und tötet dann den Organismus. Bei Salicin, dem Glykosid des Salicylalkohols waren die Ergebnisse ähnlich. Auch hier trat bei manchen Pflanzen in den Culturen deutlich der Geruch des Salicylaldehyds auf, ein Zeichen, dass der Alkohol durch Exkrete der Pilze nach der Abspaltung zu Aldehyd und dann wohl zu Säure oxydirt wird. Die Salicylsäure bleibt entweder erhalten und schädigt den Pilz, oder sie wird weiter oxydirt. Auch Arbutin, das Glykosid des Hydrochinons, wirkt schädlich auf die Pilze. Wenn man ausgewachsene Rasen eines Schimmels in die Lösung bringt, findet zwar eine Spaltung in Zucker und Hydrochinon statt, dann aber tötet das Hydrochinon den Pilz. Ein Glykosid, dass dagegen die Pilze gut gedeihen lässt, ist das Amygdalin. Nur Mucor stolonifer wächst darauf nicht. Er wird in Zucker, der sofort verzehrt wird, und in Benzoylcyanhydrin gespalten. Die Anwesenheit eines zweiten Körpers verräth sich durch einen deutlichen Blausäuregeruch; er wird weiter unter Abgabe von Ammoniak zu Mandelsäure oxydirt. Ausserdem wurden auch Koniferin, myronsaures Kalium, Saponin und Glycyrrhicin untersucht, hier aber konnte der Verlauf der Spaltung aus Mangel an charakteristischen Reactionen oder wegen der dunkelen Farbe der Lösungen nicht verfolgt werden.

Darstellung synthetischer Glykoside; von H. Ryan und W. S. Mills. Acetochlorgalactose wurde als schwach gelber, halb fester Syrup erhalten, welcher in kaltem Alkohol, heissem Ligroïn, Aether und Chloroform langsam löslich, in kaltem Ligroïn kaum löslich ist, als Acetylchlorid auf gut getrocknete Galactose in einem trocknen, gekühlten, zugeschmolzenen Rohre reagirte. Durch Ein-

1) Beihefte zum botan. Centralblatt, Bd. X, Heft 1.

wirkung von α-Naphthol und Kaliumhydroxyd auf Acetochlorogalactose in alkoholischer Lösung wurde α-Naphthylgalactosid ($C_6H_{11}O_5.O.C_{10}H_7$) in rechtwinkligen Platten erhalten, welche in heissem Alkohol und heissem Wasser löslich, in kaltem Wasser schwach löslich, in Aether, Chloroform, Benzol und Essigester unlöslich sind. Das Galactosid schmilzt bei 202—203°. — m-Kresylglykosid aus Acetochloroglykose und m-Kresol bildet lange, seidenartige, verzweigte Nadeln, die bei 167,5 bis 168,5° schmelzen. — Das Carvacrylglykosid wurde aus Carvacrol, Kali und Acetobromoglykose nach der Methode von Königs erhalten [1]).

Ueber das Barbaloïn; von Léger [2]). Bei der Darstellung der Aloïne nach dem vom Verfasser früher angegebenen Verfahren bleiben in den Mutterlaugen noch Aloïne zurück, die man ihnen durch Verdünnen mit Methylalkohol und Ausschütteln mit Chloroform entziehen kann. Beim Abdestilliren der chloroformhaltigen Lösung bleibt eine orangegelbe, anfangs syrupöse, nach und nach krystallinisch werdende Masse zurück, welche ausser dem Barbarloïn und Isorbarbaloïn einen mit dem Rhabarberemodin isomeren Körper, das Aloë-Emodin, enthält. Zur Isolirung desselben erschöpft man das getrocknete und pulverisirte Gemisch der Aloïne und des Aloë-Emodins mit einer sehr grossen Menge Chloroform, destillirt das letztere ab, kocht den orangerothen Rückstand mit etwas Methylalkohol aus und filtrirt heiss ab. Das Aloë-Emodin bleibt ungelöst zurück und wird aus einer grossen Menge siedenden Methylalkohols umkrystallisirt. Es wurden auf diese Weise lange, orangegelbe Nadeln erhalten, welche alle charakteristischen Eigenschaften des zuerst von Tschirch und Oesterle beschriebenen Aloë-Emodins besassen.

Ueber das Isobarbaloïn; von E. Leger [3]). Das Isobarbaloïn findet sich in der Barbadosaloë als Begleiter des Barbaloïns; man erhält es aus den letzten Fractionen der Krystallisation des Aloïngemenges, indem man diese mehrfach aus Methylalkohol umkrystallisirt. Es krystallisirt aus Methylalkohol mit 3 Mol. Krystallwasser in warzenförmig gruppirten Krystallen, die stets etwas Barbaloïn enthielten. Aus Wasser krystallisirt es mit 2 Mol. Krystallwasser in kleinen, hellgelben, prismatischen Nadeln. Bei der Einwirkung von Benzoylchlorid in Gegenwart von Pyridin entsteht ein Dibenzoylderivat von der Zusammensetzung $C_{16}H_{14}(C_8H_5O)_2O_7$, welches völlig dem Dibenzoylbarbaloïn gleicht. Das Trichlorisobarbaloïn $C_{16}H_{13}Cl_3O_7 + 4H_2O$ krystallisirt aus 90 %igem Alkohol in gelben, glänzenden Prismen. Erhitzt man dieses Trichlorisobarbaloïn mit einem Ueberschuss von Acetylchlorid ½ Stunde lang im Rohr, so erhält man das aus Methylalkohol in sehr kleinen Blättchen vom Schmelzpunkt 158 bis 159° krystallisirende Triacetyltrichlorisobarbaloïn. — Das Isobarbaloïn ist bedeutend leichter oxydirbar, als das Barbaloïn. Eine Spur desselben giebt mit

1) Chem. Ztg. 1901, 417.
2) Bull. de la Soc. chim. de Paris (3) 23, 785.
3) ebenda 787.

kalter HNO_3 eine schöne rothe, mit dem Klungeschen Reagens eine violettrothe Färbung. Das Tribromisobarbaloïn ist der bis jetzt als Tribrombarbaloïn beschriebene Körper. — Wie das Barbaloin steht auch das Isobarbaloin in naher Beziehung zum Anthracen. In der That entsteht beim Behandeln mit HNO_3 nach Tilden ein Körper, der die charakteristischen Eigenschaften der Chrysaminsäure besitzt.

Ueber die Aloïne der Natalaloë; von E. Léger[1]). Verf. isolirte aus Natalaloë 2 Aloine, das bereits bekannte Nataloïn und ein neues, von diesem durch einen Mindergehalt von CH_2 sich unterscheidendes, das Homonataloïn. — Zwecks Darstellung der beiden Aloïne wird die pulverisirte Aloë in der Kälte mit Aceton erschöpft und der Rückstand mit siedendem Methylalkohol behandelt. Beim Abkühlen der alkoholischen Lösung scheiden sich gelbe Blättchen ab, die der fractionirten Krystallisation aus siedendem Methylalkohol unterworfen, in einen weniger leicht löslichen in gelben harten Krystallkrusten sich abscheidenden und in einen leichter löslichen, in kurzen, blassgelben Blättchen krystallisirenden Körper getrennt werden. Die erstere, schwerer lösliche Verbindung ist das Homonataloïn, die letztere das Nataloïn; beide werden durch mehrfaches Umkrystallisiren gereinigt. Das Nataloïn $C_{16}H_{18}O_7$ ist in Methylalkohol weniger löslich, als das Barbaloïn, es ist fast unlöslich in Wasser und Aether, löslich dagegen in ätzenden Alkalilaugen. Aus diesen alkalischen Lösungen wird das Nataloïn durch Kohlensäure wieder gefällt. Es löst sich gleichfalls in Ammoniak und Pyridin, weniger leicht in Salzsäure und Bromwasserstoffsäure, in Essigsäure erst beim Erhitzen. Durch Einwirkung von Benzoylchlorid auf das in Pyridin gelöste Nataloïn entsteht das Tribenzoylnataloïn $C_{16}H_{15}(C_7H_5O)_3O_7$, eine gelbe, in Alkohol und Aether sehr leicht lösliche, in Wasser und verdünnten Alkalilaugen unlösliche Krystallmasse. Die alkoholische und ätherische Lösung schmeckt nicht bitter. Erhitzt man das Tribenzoylnataloïn mit einem Ueberschuss von Benzoylchlorid $^1/_2$ Stunde im Rohr auf 100°, so entsteht das Tetrabenzoylnataloïn $C_{16}H_{14}(C_7H_5O)_4O_7$ in Form gelber, amorpher Körner. Die gleiche Verbindung entsteht, wenn man das Nataloïn direct mit Benzoylchlorid 3 Stunden erhitzt. Das Nataloïn enthält also 4 OH-Gruppen, während sich im Barbaloïnmolekül nur 3 finden. Das Homonataloïn scheidet sich aus Methylalkohol in gelben, warzenförmigen Massen, aus Aceton, welches 20 % Wasser enthält, in einzelnen gelben Blättchen aus. Sein Acetderivat, gewonnen durch Einwirkung von Acetylchlorid auf eine Lösung des Homonataloïns in Pyridin, ist amorph und in Aether sehr leicht löslich. Durch Einwirkung von Benzoylchlorid entstehen unter den beim Nataloïn angegebenen Versuchsbedingungen das Tribenzoylhomonataloïn $C_{15}H_{13}(C_7H_5O)_3O_7$ und das Tetrabenzoylhomonataloïn $C_{15}H_{12}(C_7H_5O)_4O_7$, welche sich aus absolutem Alkohol in ziegelrothen

1) Bull. de la Soc. chim. de. Paris (3) 23, 789—92.

Körnern abscheiden. Das Homonataloïn enthält also, wie das Nataloïn, 4 OH-Gruppen. Durch folgende, dem Nataloïn und Homonataloïn gemeinsame Reactionen unterscheiden sich diese Aloïne von Barbarloïn und Isobarbaloïn. Die Lösung in Schwefelsäure wird auf Zusatz eines Körnchens Mangansuperoxyd oder Kaliumbichromat schön grün. Bringt man in eine Lösung der beiden Aloïne in Natronlauge ein Körnchen Ammoniumpersulfat, so entsteht allmählich eine violette Färbung. Dieser Farbstoff färbt Seide lila, nicht aber gebeizte Baumwolle.

Eine neue Farbreaction für Amygdalin hat Deacon[1]) gefunden. Amygdalin giebt mit ein paar Tropfen conc. Schwefelsäure eine hell carminrothe Färbung, die beim Eingiessen in Wasser verschwindet. Zwei Proben verschiedener Herkunft gaben dieselbe Reaction.

Ueber Ononin berichtete F. v. Hemmelmayr[2]). Dasselbe zerfällt, wie bereits Hlasiwetz gefunden hat, unter der Einwirkung von Barytwasser in der Siedehitze in Ameisensäure und Onospin. Letzterem kommt nach der Untersuchung des Verfassers die Formel $C_{28}H_{32}O_{12}$ zu. Beim Erhitzen mit verdünnten Säuren zerfällt das Onospin nach der Formel: $C_{28}H_{32}O_{12} = C_{22}H_{20}O_6 + C_6H_{12}O_6$ in Ononetin $C_{22}H_{20}O_6$ und Zucker.

Oroxylin nennen Naylor und Dyer[3]) eine gelbe, krystallinische Substanz, welche sie aus der Rinde von *Oroxylon indicum* erhalten haben, die in Indien als Adstringes und Tonicum Anwendung findet. Es bildet gelbe, nadelförmige Krystalle, die bei 225° C. beginnen zu schmelzen. Sie lösen sich in heissem Eisessig und in Alkohol. Die Verfasser nehmen an, dass das Oroxylin drei Hydroxylgruppen und einen Benzolkern im Molekül enthält und geben ihm die Formel $C_{19}H_{14}O_6$.

Ein neues Glykosid der Petersilie. Neben dem bereits bekannten Glykosid, Apiin, das in Apigenin und Glykose gespalten wird, konnte E. Vongerichten[4]) noch ein zweites Glykosid im Stengel und Kraut der Petersilie nachweisen. Die Isolirung im reinen Zustande ist zwar noch nicht gelungen, wohl aber wurde das Spaltungsproduct (neben Glykose) gefasst und als Luteolinmonomethyläther erkannt. Aus den Analysen, den quantitativen Bestimmungen der Spaltungskörper, dem physikalischen Verhalten des Apiins usw. geht hervor, dass das neue Glykosid der Petersilie als Oxyapiinmethyläther zu bezeichnen ist. Die beiden Glykoside werden gespalten im Sinne der Gleichungen:

$$\underset{\text{Apiin}}{C_{27}H_{30}O_{15}\,.\,H_2O} + H_2O = \underset{\text{Apigenin}}{C_{15}H_{10}O_5} + \underset{\text{Glykose}}{2C_6H_{12}O_6};$$

$$\underset{\text{Oxyapiinmethyläter}}{C_{28}H_{32}O_{16}\,.\,H_2O} + H_2O = \underset{\text{Luteolinmethyläther}}{C_{16}H_{12}O_6} + \underset{\text{Glykose}}{2C_6H_{12}O_6}.$$

Der Luteolinmethyläther giebt bei weiterer Methylirung Produkte,

---

1) Chem. Ztg. 1901, Rep. 193. 2) Ber. d. D. chem. Ges. 1900, 538.
3) Chem. Drugg. 1901, No. 1116; d. Pharm. Ztg. 1901, 553.
4) Ber. d. D. chem. Ges. 1900, 2334.

die auch aus dem Luteolin durch Methylirung entstehen, Trimethylluteolin und dessen Acetylderivat. Andererseits lässt sich mittelst Jodwasserstoffsäure nach Zeisel eine Methylgruppe abspalten, und man erhält Luteolin.

Eine charakteristische Reaction auf Pikrotoxin mittelst Anisaldehyd wurde von Stephan S. Minovici[1]) mitgetheilt. Zur Ausführung der Reaction bringt auf man ein Uhrglas 2 bis 3 Tropfen der Pikrotoxinlösung mit 2 Tropfen concentrirter Schwefelsäure zusammen, lässt die Mischung etwa 1 Minute lang stehen und setzt dann 1 Tropfen einer 20%igen Anisaldehydlösung in absolutem Alkohol hinzu. Durch Pikrotoxin entsteht eine indigoviolette Färbung, die bald in Blau übergeht. Bei Gegenwart grösserer Mengen Pikrotoxin tritt die Reaction sofort ein, bei stark verdünnten Lösungen empfiehlt es sich, die Mischung auf etwa 80° C. auf dem Wasserbade zu erwärmen.

Aus den neueren Untersuchungen über das *Plumierid* von Franchimont[2]) geht hervor, dass durch Einwirkung von Jodwasserstoff Methyljodid abgespalten wird. Da ausserdem Plumierid schon in der Kälte durch Barytwasser in Methylalkohol und Plumieridsäure zerlegt wird, scheint es ein Ester des Methylalkohols zu sein. Nach Elementaranalyse, Molekulargewichtsbestimmung und Methoxylgehalt hat Plumierid die Zusammensetzung $C_{21}H_{24}O_{12}$ und Plumieridsäure $C_{20}H_{24}O_{12}$. Bei der Destillation mit Salzsäure von 1,06 spec. Gew. entsteht ausser Spuren Furfurol und Ameisensäure nur Lävulinsäure, kein Methylfurfurol. Das Plumierid kann also kein Derivat einer Pentose oder Methylpentose sein. Beim Erhitzen mit verdünnter Salzsäure erhält man $^1/_3$ der angewandten Menge Glykose. Vergleichende Untersuchungen haben ergeben, dass Plumierid und Agoniadin identisch sind, und Verfasser schlägt vor, den Namen Agoniadin zu verlassen.

Ueber das *Robinin* und das *Rutin* machte E. Schmidt[3]) einige kurze vorläufige Mittheilungen. Das Robinin, welches aus frischen Akazienblüthen dargestellt wurde, liefert bei der Spaltung Rhamnose $C_6H_{12}O_5 + H_2O$ und einen gelben Farbstoff, welcher entgegen den Angaben von Zwenker und Dronke, welche sich früher mit der Untersuchung des Robinins beschäftigten, nicht mit Quercetin identisch ist. — Das Rutin lieferte bei der Spaltung Rhamnose, Glukose und ein Quercetin, welches mit dem Quercetin aus Quercitrin identisch war. Das Rutin ist demnach mit dem Robinin nicht identisch. Ueber die weiteren Ergebnisse der Untersuchung dieser beiden Glykoside wird der Verf. später ausführlich berichten.

Die Chemie und Pharmakologie der Santoningruppe behandelte ein Aufsatz von E. Wedekind[4]), in welchem zunächst die Geschichte des Santonins, sowie die Technik der Santoninfabrikation

1) Ann. de Pharm. 1901. 2) Chem. Ztg. 1901, 133
3) Apoth. Ztg 1901, 357. 4) Pharm. Ztg. 1901, 598.

erläutert und darauf die Constitution des Santonins, sowie seiner Derivate nach dem augenblicklichen Stande unserer Kenntnisse dargethan wird.

Zum Nachweis von Santonin. Zur Erkennung von Santonin soll man nach Angabe der englischen Pharmakopöe eine Probe davon mit erwärmter alkoholischer Kalilauge zusammenbringen, wodurch eine rothviolette Färbung hervorgerufen wird. Diese Reaction zeigen indessen auch viele andere Körper, so dass sie zur Identitätsbestimmung von Santonin nicht ausschliesslich dienen kann. Nach Untersuchungen von Percy Pain[1]) kann man das Santonin sicher erkennen, wenn man einige Krystalle dieses Körpers mit 2—3 cc Spiritus Aetheris nitrosi und wenigen Tropfen Kalilauge zusammenbringt. Hierbei entsteht eine Rosafärbung, welche jedoch erst auf Zusatz der Kalilauge eintritt, während andere Körper — z. B. Aloïn und Resorcin — schon mit Spiritus Aetheris nitrosi allein eine Rothfärbung geben. Mit Thymol entsteht hierbei eine dunkelgelbe Farbe.

Das wirksame Princip der Früchte von Verbascum sinuatum L. ist nach den Untersuchungen von L. Rosenthaler[2]) ein *Saponin* von der Zusammensetzung $C_{17}H_{26}O_{10}$. Eine Molekulargewichtsbestimmung des acetylirten Saponins ergab als Molekularformel des Saponins $C_{68}H_{104}O_{40}$. Das acetylirte Saponin ist als Pentaacetylverbindung aufzufassen. Durch Benzoylirung mit Benzoylchlorid wurde ein Gemisch von Di- und Tribenzoylsaponin, mit Benzoesäureanhydrid reines Tribenzoylsaponin erhalten. Durch Spaltung des Sapoinin mit Salzsäure wurden Glukose und ein Sapogenin von der Zusammensetzung C_5H_8O erhalten. Ausserdem trat noch eine flüchtige, aromatisch riechende Substanz auf.

Die Wirkung des Saponins und sein Gegengift erklärt F. Ransom[3]) auf Grund experimenteller Studien mit Hundeblut etwa wie folgt. Das Saponin ist für die rothen Blutkörperchen giftig, indem es einen wesentlichen Theil ihrer Structur, das Cholesterin, angreift. Dies geschieht aber nicht mit einem Male. Es giebt für das Saponin eine Incubationszeit und auch eine zweite Periode, welche vom Anfang der Symptome bis zu der Vollendung des Processes und dem vollständigen Entweichen des Haemoglobins dauert. Als Gegengift des Saponins wurde das Cholesterin gefunden, welches, in ätherischer Lösung einer Saponinlösung zugesetzt, die haemolysirende Wirkung der letzteren vollkommen aufhebt. Mit dieser Entdeckung des Verhältnisses von Cholesterin zu der Saponinhaemolyse ist es zum ersten Male gelungen, direkt aus dem von einem Toxin angegriffenen Gewebe jenen Stoff, welcher den Angriffspunkt für das Toxin bildet, rein zu isoliren und gleichzeitig zu demonstriren, dass derselbe Stoff auch als Schutzmittel dienen kann und thatsächlich dient.

---

1) Pharm. Journ. 1901, August, S. 131.
2) Inaug. Dissert., Strassburg, 1901. 3) D. Med. Wschr. 1901, Nr. 13; d. Pharm. Ztg. 1901, 283.

7. *Farbstoffe.*

Ueber das Ausziehen von Farbstoffen aus Pflanzenstoffen. Zur Erhöhung der Ausbeute wurde schon lange nach einem vollständig erschöpfend wirkenden Lösungsmittel für vegetabilische Farbstoffe jeder Art gesucht und als solche wurden die Ketone erkannt, deren Siedepunkt über 79° liegt. Solche Ketone sind unter Anderem: Methyläthylketon, Diäthylketon, Butylpropylketon, Methylamylketon, Capron, Valeron. Zum Ausziehen der Farbstoffe aus Blauholz, des Hämatoxylins und Hämatins, werden die Blauholzspäne mit einem der oben genannten Ketone oder einer Mischung solcher übergossen. Die Extraction der Farbstoffe ist vollendet, wenn das Lösungsmittel ungefähr eine Stunde, vorzugsweise bei einer Temperatur von ca. 32° C., gewirkt hat. Es werden stets reine und starke Farblösungen erhalten und der extrahirte Farbstoff unterliegt weder der Gährung, noch sonstiger Zersetzung. Mit Aceton erzielt man diesen Erfolg nicht, da Aceton verhältnissmässig wenig Farbstoff auflöst[1]).

Ueber neue Fettfarbstoffe berichtete L. Michaelis[2]). Zur Färbung von Fetten in mikroskopischen Präparaten wird Sudan III, Azobenzolazo-β-naphthol, mit Vortheil verwendet. Verfasser fand, dass auch Benzolazo-β-naphthol Fette färbt, während die α-Naphtholazofarbstoffe diese Eigenschaft nicht besitzen. Die β-Naphtholazofarbstoffe besitzen keine salzbildende Eigenschaft, sodass Verfasser für sie die tautomeren Formeln von o-Naphthochinonhydrazonen annimmt. Durch vergleichende Versuche mit anderen Azofarbstoffen wurde gefunden, dass gerade das Fehlen des Salzbildungsvermögens das Wesentliche für die Fettfärbung ist. Auf Grund dieser Erfahrungen sind noch andere Fettfarbstoffe dargestellt worden, von denen „Scharlach R" oder „Fettponceau" von Kalle & Co., Azo-o-toluolazo-β-naphthol, der intensivste ist. Die Ansicht des Verfassers, hierin einen Beweis gegen die chemische Färbetheorie gefunden zu haben, ist mit Rücksicht darauf, dass Fette durch ihr Lösungsvermögen und ihre Zersetzlichkeit den Farbstoffen gegenüber eine besondere Stellung einnehmen können, und dass Gewebe fast nur für Farbstoffe mit salzbildenden Gruppen empfänglich sind, nicht ohne Weiteres annehmbar.

Ueber die Pluralität der Chlorophylline und über die Metachlorophylline von M. Tsvett[3]). Das unten beschriebene blaue Chlorophyllin ist ohne Zweifel nicht der einzige Farbstoff, der in Verbindung mit den gelben Farbstoffen die grüne Farbe der Pflanzen erzeugt; ausser dem blauen Chlorophyllin existieren sicher noch andere blaue Farbstoffe in der Pflanze, deren Darstellung jedoch viele Schwierigkeiten macht. Vorläufig liess sich feststellen, dass der charakteristische Absorptionsstreifen des blauen Chlorophyllins ein doppelter ist; seine linke, nach dem rothen Theil

---

1) Pharm. Centralh. 1901, 398. 2) Chem. Ztg. 1901, Rep. 202.
3) Comp. rend. 132, 149.

des Spectrums zu gerichtete Seite gehört dem blauen Chlorophyllin, die rechte, schwächere Seite einem anderen Chlorophyllin an. Um die Duplicität des charakteristischen Streifens nachzuweisen, braucht man nur eine Lösung in Benzol-Alkohol (80 %) herzustellen. Man erhält eine alkoholische Chlorophyllinlösung, in der das rechte Chlorophyllin vorherrscht, welches seinerseits einen in zwei Theile getrennten Absorptionsstreifen liefert. Diese Thatsache ist bereits 1877 von Sorby entdeckt worden, indessen wieder in Vergessenheit gerathen. Bei vielen Pflanzen werden die Chlorophylline durch nicht bekannte Zellsubstanzen in Gegenwart von Alkohol nicht unbedeutend verändert, sodass Benzol fast nichts mehr von diesen Farbstoffen aufnimmt. Bei den Blättern der Linde ist diese Umwandlung bereits in 5 Minuten vollzogen. Verfasser nennt derart veränderte Chlorophylline „Metachlorophylline". Bei einer anderen Umwandlungsstufe erhält man schöne, tiefgrüne Krystalle, die in Benzol absolut unlöslich sind. Sie wurden 1881 von Borodine entdeckt und von diesem Forscher mit Recht für ein Derivat des Chlorophylls gehalten. Für dieses Umwandlungsproduct schlägt Verfasser den Namen „β-Metachlorophyllin" vor.

Ueber das blaue Chlorophyllin von M. Tsvett[1]). Im Chlorophyll, dem bekannten, die grüne Farbe der Pflanzen bedingenden Farbstoffgemisch, unterscheidet man bereits seit längerer Zeit gelbe Farbstoffe (Xanthophyll) und grüne Farbstoffe (Chlorophyll). Verfasser scheidet das Chlorophyll in 2 Gruppen, in die Gruppe der Xanthophylline und die Gruppe der Chlorophylline. Die Xanthophylline (Carotin, Erythrophyll, Chrysophyll etc.) absorbiren nur die Strahlen mit kurzer Wellenlänge und rufen keine Lichterscheinungen hervor, während die Chlorophylline Fluorescenz bewirken und in Roth ein charakteristisches Absorptionsspectrum zeigen. Verfasser beschreibt in der vorliegenden Abhandlung einen dieser Farbstoffe, das blaue Chlorophyllin. Der auf ziemlich umständliche Weise aus dem grünen Zellsaft isolirte Farbstoff scheidet sich beim langsamen Verdunsten der intensiv blau gefärbten, alkoholischen Lösung in schwarzen, blau reflektirenden, mikrokrystallinischen Aggregaten ab. Das Spectrum zeigt 6 Absorptionsstreifen, von denen der vierte mit der Frauenhofer'schen Linie E zusammenfällt, und der fünfte bei der Linie F beginnt. Dieses blaue Chlorophyllin hat mit dem Phyllocyanin von Fremy nichts gemein, es ist dagegen in den von Sorby und Gautier isolirten Farbstoffen enthalten.

Phyllorubin, ein neues Derivat des Chlorophylls, erhielt L. Marchlewski[2]). Man erhitzt sorgfältig gereinigtes Phyllocyanin (frei von Phylloxanthin) mit alkoholischem Kalihydrat, bis die halbflüssige, grüne Masse beim Auflösen in Alkohol eine rein rothbraune Färbung zeigt. Man versetzt dann mit Wasser, säuert mit Essigsäure an und schüttelt mit Aether aus, welcher das Phyllorubin mit braunrother Farbe aufnimmt. Die Lösung fluo-

1) Compt. rend. 131, 842. 2) Journ. f. prakt. Chem. 1900, 289.

rescirt stark roth. Die Lösungen in neutralen Lösungen sind roth gefärbt, die in Säuren grün. Schüttelt man die ätherische Lösung mit starker Salzsäure, so wird letztere grün gefärbt, während der Aether, dem alles Phyllorubin entzogen wird, farblos wird. In krystallinischer Form konnte es bis jetzt nicht erhalten werden.

N. Gaidickow[1]) hat den von Klebs als *Chrysochrom* bezeichneten Farbstoff von Chromulina Rosanoffii (Woronin) Bütschli spectroscopisch untersucht. Das Chrysochrom ist — wie Phaeophyll, Rhodophyll, Phykochrom u. a. — aus zwei in Alkohol löslichen Farbstoffen, die vom Verfasser als Chrysochlorophyll und Chrysoxanthophyll bezeichnet werden, und aus einem wasserlöslichen Farbstoffe, Phykochrysin, zusammengesetzt. Die Art der Trennung und das optische Verhalten der einzelnen Farbstoffe werden ausführlich beschrieben, letzteres an der Hand von Abbildungen.

Den Farbstoff der Blüthen von Delphinium Consolida beschrieben Perkin und Wilkinson[2]). Der Farbstoff, ein Glykosid, bildet gelbe Nadeln von der Zusammensetzung $C_{15}H_{10}O_6$. Er giebt beim Schmelzen mit Alkali Phloroglucin und p-Hydroxybenzoesäure. Er ist in seinen Eigenschaften dem Kamphorol ähnlich, welches durch Zersetzung seines Methyläther erhalten wurde, der als Kamphorid in der Galangawurzel von Alpinia officinarum vorkommt.

Ueber den Farbstoff von Echinus esculentus berichtete Griffiths[3]). Das Pigment $C_{16}H_{12}N_2O$ löst sich in siedendem Alkohol, Aether, Schwefelkohlenstoff, Benzol, Essigsäure und in Weinsäurelösung. Es ist ein Luteïn oder Lipochrom., ist sehr flüchtig und geht bei langem Kochen mit starken Mineralsäuren in Leucin und Ameisensäure über.

Phoeniceïn. Estella Kleerekoper[4]) hat aus dem Purpurholz (von Copaïfera bracteata) einen Farbstoff isolirt, den er Phoeniceïn genannt hat. Copaïfera bracteata gehört zur Familie der Caesalpiniaceen, eine Familie, die auch das Hämatoxylin und das Brasilin liefert. Diese beiden letztgenannten Körper kommen als farblose Leukoverbindungen in Haematoxylon Campechianum bezw. Caesalpinia crista u. s. w. vor; ihre Umwandlung zu Farbstoffen ist als Oxydationsprocess (unter Austritt von zwei Atomen Wasserstoff) aufzufassen, es entsteht dann das Hämateïn bezw. Brasileïn. Diesen Körpern entsprechen folgende Formeln: Brasilin: $C_{16}H_{14}O_5$. Brasileïn (violetter Farbstoff): $C_{16}H_{12}O_5$. Hämatoxylin: $C_{16}H_{14}O_6$. Hämateïn (rother Farbstoff): $C_{16}H_{12}O_6$. Auch Copaïfera bracteata enthält einen Körper, der sich beim Kochen mit Salzsäure intensiv roth färbt; derselbe befindet sich hauptsächlich im Kernholz, das sich auch schon an der Luft sehr dunkel färbt, das Phoenin. Letzteres wird dadurch gewonnen, dass man das gepulverte Holz mit Alkohol auszieht, den Verdampfungsrückstand aus dieser

---

1) Ber. d. D. botan. Ges. XVIII, S. 331; nach Botan. Centralbl. 1901, S. 169. 2) Chem. Ztg. 1900, 24, 1040. 3) Chem Ztg. 1900, 738.
4) Nederl. Tijdschr. v. Pharm. Chem. en Toxikol. 1901, 245.

Lösung mit warmem Wasser aufnimmt und das hierin enthaltene Phoenin in Aethylacetat löst. Destillirt man das Lösungsmittel ab, so bleibt eine braune, amorphe Masse zurück. Durch Umkrystallisiren aus Wasser unter Zusatz von Thierkohle lassen sich daraus weisse, schwach violett gefärbte Krystalle erhalten. Phoenin hat die Formel: $C_{14}H_{16}O_7 = C_{14}H_{14}O_6 . H_2O$ bei einem Molekulargewicht von 296. Der krystallisirte, sowie auch der amorphe Körper lösen sich in Methyl- und Aethylalkohol, Aether und Aethylacetat auf, jedoch nicht in Chloroform, Schwefelkohlenstoff, Benzin und Benzol. Die Aufbewahrung ist nur unter Schutz vor Feuchtigkeit und Licht möglich. Wird Phoenin unter Zusatz von verdünnten Säuren erwärmt, so schlägt sich ein rother Farbstoff nieder, das Phoeniceïn. Wird die Flüssigkeit jedoch alkalisch gemacht, so wird die Farbe blau. Das Purpurholz enthält etwa 2 % Farbstoff.

Das Polycystin, ein krystallisirendes Carotin, beschrieb Zopf[1]). Dargestellt wurde es aus der Wasserblüthe (Polycystis flos aquae Willr.) durch kalte Extraction mit absolutem Alkohol, Filtriren und Verseifen mit Aetznatron, Verdünnen mit Wasser und Ausschütteln mit Aether. Dabei geht die Verbindung in den Aether über, während das Chlorophyll als Natriumverbindung in der wässerigen Lösung bleibt. Das Carotin giebt also keine Alkaliverbindung und gehört somit zu den Eucarotinen. Die Lösungen besitzen keine Fluorescenz. Das Spectrum wurde in Aether-, Petroläther-, Alkohol- und Chloroformlösung untersucht. Auf Grund der optischen Eigenschaften nimmt es unter den Eucarotinen einen besonderen Platz als Polycystin ein.

Ueber das Tecomin, einen neuen Farbstoff aus Bignonia tecoma berichtete Lee[2]). Es ist eine gelbe krystallinische Substanz, leicht löslich in Alkohol, fast unlöslich in Wasser. Die neutrale Lösung ist orangegelb, wird mit Alkalien rosaroth, mit Säuren hellgelb, und zwar bewirken 2 ccm $^1/_{100}$-Normal-Säure oder -Alkali den Umschlag. Die Endreaction ist aber nur bei Mineralsäuren scharf, bei organischen Säuren ist sie undeutlich. Das Holz der Bignonia enthält ein röthlich-braunes Harz, welches in Alkohol löslich ist, und aus dem das Tecomin nur schwer frei zu machen ist. Neben dem Tecomin findet sich noch ein dunkelbrauner Farbstoff, der in wässerigen Alkalien löslich ist und durch Säuren niedergeschlagen wird. Es kann als Baumwollfarbe und Holzanstrich dienen.

Violaquercitrin, der gelbe, krystallinische Farbstoff von Viola tricolor, ist von Perkin[3]) von neuem untersucht worden. Dem zufolge kommt ihm die Formel $C_{27}H_{28}O_{16}$ zu und nicht, wie bisher angenommen wurde, $C_{42}H_{42}O_{24}$. Lufttrocken enthält die Verbindung 3 Mol. Krystallwasser; sie ist identisch mit dem Quercetinglykoside Osyritin aus Osyris compressa.

Ein neues, carminrothen Farbstoff lieferndes Chromogen hat

1) Chem. Ztg. 1901, Rep. 35. 2) Ebenda, 135.
3) Ebenda, 25, 399.

Molisch[1]) in Schenckia blumenaviana entdeckt. Die Blätter der Pflanze sind lebend dunkelgrün, färben sich aber nach künstlich hervorgerufenem oder natürlichem Absterben an der Wundstelle oder in ihrer ganzen Fläche roth. Sprosse der Pflanze, die in Chloroformdämpfe gebracht werden, bilden den rothen Farbstoff nach wenigen Stunden in allen Theilen, auch den Wurzeln. Er tritt noch mehr hervor, wenn man nachträglich das Chlorophyll mit Alkohol auszieht. Das den Farbstoff liefernde Chromogen kann man aus den Blättern mit 20%igem Alkohol extrahiren; es wird nach mehreren Tagen in einen carminrothen, stark orangeroth fluorescirenden Farbstoff übergeführt. Frische Blätter, in siedendes Wasser geworfen, liefern den Farbstoff nicht; es wird also entweder das Chromogen oder ein die Umwandlung bewirkendes Ferment zerstört. Die Umwandlung in den Farbstoff geht auch bei vollständigem Abschlusse des Sauerstoffes vor sich. Der Farbstoff ist nicht Rubian (Ruberythrinsäure) und steht dem Alizarin oder Purpurin nicht nahe.

Die Zusammensetzung des orangefarbenen Pigmentes von Uraster rubens. Von A. B. Griffiths und F. W. Warren[2]). Verfasser haben die chemische Zusammensetzung des orangerothen Farbstoffes der Haut von Uraster rubens bestimmt. Farbstoff und Fett sind in siedendem Alkohol löslich. Die filtrirte Lösung wird zur Trockne verdampft, der Rückstand mit Natronlauge behandelt und der Farbstoff rasch durch CS_2 aufgenommen. Aus dieser Lösung scheidet er sich beim freiwilligen Verdunsten des Lösungsmittels als amorphe, orangefarbene Masse ab. Die Analyse ergab 64,15 % C, 6,07 % H und 18,5 % N, Werthe, die auf die Formel $C_{16}H_{18}N_4O_2$ stimmen. Die Lösung dieses Pigmentes, des Urasterins, zeigte bei der spectroscopischen Untersuchung keine charakteristischen Absorptionsstreifen.

Das Bilifuscin hat Zumbusch[3]) durch Verarbeitung von 4 kg menschlichen Gallensteinen reiner als bisher darstellen und analysiren können. Es ist ein zwar nicht krystallisirender, aber durch Löslichkeit und andere physikalische Eigenschaften wohlcharakterisirter Körper von der Formel $C_{64}H_{96}N_7O_{14}$. Die gebräuchlichen Gallenfarbstoffreactionen giebt er nicht. Sein Stickstoff ist derartig gebunden, dass er durch Zersetzung mit rauchender Schwefelsäure nicht in Ammoniak übergeführt werden kann.

Ueber das Bilirubin, den rothen Farbstoff der Galle; von W. R. Orndorff und J. E. Telple[4]). Die Verfasser haben das Bilirubin durch Ausziehen von Ochsengallensteinen mit Chloroform im Soxhlet'schen Apparate, wiederholtes Ausfällen mit absolutem Alkohol aus der Chloroformlösung und schliessliches Umkrystallisiren aus Dimethylanilin in schönen röthlichgelben Nadeln gewonnen und analysirt. Nach ihren Untersuchungen ist das Bili-

1) Chem. Ztg. 1901, Rep. 201.
2) Bull. de la Soc. chem. de Paris (3) 23, 874.
3) Chem. Ztg. 1901, Rep. 87. 4) Am. Chem. Journ. 1901, 26, S. 86.

rubin nach der Formel $C_{34}H_{36}N_4O_7$ zusammengesetzt. Bisher nahm man die Formel $C_{16}H_{18}N_2O_3$ an. Bei der Reduction mit Zinkstaub liefert es ein Product, welches einen ausgeprägten Geruch nach Tabackssaft besitzt. In diesem Producte scheint das sogenannte Hämopyrol von Nencki enthalten zu sein. Dass das Bilirubin ein Abkömmling des Pyrrols ist, geht auch aus dem Verhalten desselben gegen Diazoverbindungen hervor, mit denen es in stark saurer Lösung leicht Verbindungen eingeht. — Die Untersuchungen sollen fortgesetzt werden.

Den rothen Farbstoff der Ehrlich'schen Dimethylamidobenzaldehydreaction des Harns hat Tröscher[1]) isolirt. Der Farbstoff ist löslich in Alkohol, Chloroform, Essigsäure, Epi- und Dichlorhydrin, schwer löslich in Wasser, unlöslich in Aether, Benzol, Toluol, Ligroïn. Mit alkoholischer Pikrinsäurelösung wird er als amorpher braunrother Niederschlag gefällt. In Alkalien ist er mit gelber Farbe löslich; beim Neutralisiren mit Salz- oder Essigsäure erscheint die rothe Farbe wieder. Durch Kochen mit conc. Salz- oder verdünnter Schwefelsäure wird der Farbstoff sehr langsam zersetzt, mit Zink und Salzsäure vollkommen zerstört. Die Zusammensetzung des Körpers ist $C_7H_{10}O_6N$; sie steht der des Glykosamins am nächsten und unterscheidet sich von ihr durch einen Mehrgehalt von COH_2. Es ist also entweder Formylglykosamin oder Acetylpentosamin.

Ammoniakalisches Methylgrün als mikrochemisches Reagens von L. Lutz[2]). Das ammoniakalische Methylgrün lässt sich zum Färben der mikroskopischen Schnitte überall dort verwenden, wo bis jetzt ammoniakalisches Fuchsin benutzt wird, hat aber vor letzterem den Vorzug, dass es auch bei künstlichem Licht seine Farbe bewahrt. Zur Darstellung des Reagenses löst man Methylgrün bis zur Sättigung in 90 %igem Alkohol und setzt nach und nach Ammoniak hinzu, bis die Lösung entfärbt ist. Es bildet sich hierbei ein weisslicher Niederschlag, den man durch tropfenweisen Zusatz von Essigsäure unter fortwährendem Schütteln der Flüssigkeit wieder in Lösung bringt, wobei man aber einen Ueberschuss von Essigsäure sorgfältig zu vermeiden hat. Das auf diese Weise erhaltene Reagens besitzt eine schwache Weinhefenfarbe. Man macerirt die zu färbenden Schnitte mit dem Reagens in einem gut verschlossenen Gefäss und bringt sie nach einiger Zeit in mit Essigsäure angesäuertes Wasser. Hierdurch erhalten diejenigen Gewebetheile, welche sich bei Benutzung von ammoniakalischem Fuchsin roth färben, eine schwache, grüne Färbung, die bedeutend verstärkt und verschärft wird, wenn man die Schnitte mit dem angesäuerten Wasser ganz gelinde erwärmt.

---

1) Chem Ztg. 1901, Rep. 97,
2) Bull. des scienc. pharmacol. 2, 124.

8. *Eiweissstoffe, Leimsubstanzen und Fermente.*

Der Umsatz der Eiweissstoffe in der lebenden Pflanze. E. Schulze[1]) hat in Gemeinschaft mit anderen Forschern gezeigt, dass die Keimlinge verschiedener Gewächse, nachdem man sie unter Lichtabschluss 2—3 Wochen lang sich hat entwickeln lassen, vielfach grosse Verschiedenheit zeigen bezüglich der aus ihnen darstellbaren Stickstoffverbindungen. Manche Keimpflanzen sind reich an Asparagin, andere an Glutamin, aus manchen kann man Leucin und Tyrosin, aus anderen Leucin und Amidovaleriansäure oder letztere Säure und Phenylalanin abscheiden, während wieder andere Arginin in beträchtlicher Menge enthalten. Schulze hat nun die Hypothese aufgestellt: „Beim Eiweisszerfall in den Keimpflanzen entsteht ein Gemenge von Stickstoffverbindungen, in welchen wahrscheinlich die auch bei der Spaltung der Eiweissstoffe durch Säuren oder durch Trypsin ausserhalb des Organismus entstehenden Amidosäuren der fetten und der aromatischen Reihe, sowie die Hexonbasen niemals fehlen. Im Stoffwechsel der Keimpflanzen erfährt ein Theil dieser Producte bald eine Umwandlung, bei welcher in manchen Keimpflanzen Asparagin, in anderen Glutamin synthetisch gebildet wird, wodurch die starke Anhäufung dieser beiden Amide in den Keimpflanzen erklärt wird. Dass neben ihnen bald mehr, bald weniger Leucin, Tyrosin, Arginin usw. sich findet, hat seine Ursache darin, dass diese Producte der Eiweisszersetzung in den verschiedenen Keimpflanzen bald rascher, bald weniger rasch umgewandelt werden.“ Die neuen Untersuchungen des Verfassers haben nun auch ergeben, dass beim Eiweisszerfall in den Keimpflanzen überall im wesentlichen die gleichen Producte entstehen. 6—7 tägige Keimpflanzen von Vicia sativa, Pisum sativum, Lupinus luteus und Lupinus albus enthielten sämmtlich Asparagin, Leucin, Tyrosin, Arginin, Histidin und Lysin. Verf. konnte ferner nachweisen, dass die Anhäufung des Asparagins in den Keimpflanzen von einem Verbrauch anderer Eiweisszersetzungsproducte, insbesondere des Leucins, Tyrosins und Arginins begleitet ist. Jedoch gelangen diese Stoffe nicht überall gleichmässig zum Verbrauch, wie u. a. daraus hervorgeht, dass bei Lupinus luteus auch Arginin sich ansammelt. Es ergiebt sich daraus, dass die wechselnde Zusammensetzung des in den älteren etiolirten Keimpflanzen sich findenden Gemenges von Eiweisszersetzungsproducten, das fast völlige Fehlen einzelner Amidosäuren und Hexonbasen in diesem Gemenge, sowie das Ueberwiegen von Asparagin oder Glutamin durch die Umwandlungen verursacht werden, denen ein grosser Theil der primären Eiweisszersetzungsproducte im pflanzlichen Stoffwechsel unterliegt. Man nimmt bekanntlich an, dass beim Eiweisszerfall im Thierkörper Amidosäuren der fetten Reihe, aromatische Amidosäuren und Hexonbasen als Vorstufen des Harnstoffes gebildet werden. In 6—7 tägigen

1) Ztschr. f. physiol. Chem. 1900, 30, 241.

Keimlingen von Papilionaceen sind diese Stickstoffverbindungen mit Sicherheit nebeneinander nachgewiesen.

Die Eiweissbildung und der Eiweisszerfall in den Pflanzen; von E. J.[1]). Der Verfasser giebt eine kurze Uebersicht über die in den letzten Jahren auf dem genannten Gebiete veröffentlichten Arbeiten.

Ueber das Vorkommen von Albumin, Albumose und Pepton in vegetativen Pflanzentheilen wurde von Th. Bokorny[2]) mitgetheilt, das ersteres meist im vegetativen Pflanzenkörper nachweisbar war, während Albumosen und Peptone, die in Samen und Keimlingen vorzukommen scheinen, nicht gefunden werden konnten. Hefe enthält neben Albumin auch Albumosen und Peptone.

Nachweis von pflanzlichem Eiweiss auf biologischem Wege. Die Untersuchungen von Uhlenhuth, Wassermann u. a. haben bewiesen, dass durch Einverleibung von verschiedenen Eiweisslösungen thierischen Ursprungs in Versuchsthiere Sera erhalten werden, welche in den zur Vorbehandlung dieser Thiere benutzten Lösungen Niederschläge erzeugen. Diese sogenannte biologische Reaction wurde von Wassermann und Uhlenhuth speciell für forensische Untersuchungen zum Nachweis von Menschenblut empfohlen A. Kowarsky[3]) hat diese Reaction auch zum Nachweis von Pflanzeneiweiss benutzt. Er bediente sich zur Immunisirung der Versuchsthiere einer besonders vorbereiteten Weizenmehllösung und fand, dass das Serum der Versuchsthiere thatsächlich auf Zusatz der erwähnten Albumosenlösung ebenfalls eine ziemlich starke Trübung zeigte, welche beim Stehen oder Centrifugiren einen weisslichen, kleinflockigen Niederschlag bildete. Die Trübung entstand immer sofort nach dem Zusammenbringen beider Flüssigkeiten. Die Reaction trat viel deutlicher auf, wenn man die klare Albumosenlösung in geringer Menge zu einem grösseren Quantum Serum zufügte. Bei zahlreichen Controllversuchen mit normalem Kaninchenserum blieb die Flüssigkeit immer klar.

Ein Unterschied zwischen Eieralbumin und Bluteiweiss. Nach Guerin[4]) entsteht in einer Lösung von Bluteiweiss durch Formaldehyd in der Menge von 15 bis 20 % kein Niederschlag; das Eiweiss verliert aber in einiger Zeit seine Fällbarkeit, sowohl durch Hitze, als durch Salpetersäure. Eieralbuminlösung bleibt mit Formaldehydlösung klar und wird durch Hitze nicht mehr gefällt, dagegen bleibt ihm die Eigenschaft, durch Salpetersäure in der Kälte ausgeschieden zu werden. Offenbar wirkt also Formaldehyd auf beide Eiweisssorten verschieden ein. Serumalbumine werden durch Formaldehyd vollständig unlöslich gemacht. Starke Lösungen geben eine gallerartige Abscheidung; dünne hingegen einen flockigen oder pulverigen Niederschlag.

Eine Fälschung von Albumen ovi siccum durch Bernstein beobachtete R. Schultze[5]). Bei der Untersuchung von Albumen

1) Apoth. Ztg, 1901, 894. 2) Chem. Centralbl. 1900, I, 1183.
3) D. med. Wschr. 1901, Nr. 27. 4) Journ. de Pharm. et chim. 1900.
5) Pharm. Ztg. 1901, 665.

ovi siccum stellte sich eine Verfälschung desselben mit circa 10 % Bernstein in ebenso grossen Stücken, wie das Albumen selbst, heraus. Der Nachweis gelang sehr leicht, trotzdem die Fälschung vorzüglich gemacht war, da beim Lösen in Wasser der Bernstein ungelöst zurückblieb und als solcher leicht durch seine Unlöslichkeit in Alkohol und Terpentinöl und beim Uebergiessen mit concentrirter Schwefelsäure durch Bildung einer schwarzen Harzmasse erkannt werden konnte.

Beiträge zur Kenntniss der Eiweisskörper lieferte A. Jolles[1]. Im Anschluss an frühere Arbeiten über die Oxydation von Purinkörpern mittelst Kaliumpermanganat untersuchte Jolles das Verhalten verschiedener Eiweissstoffe bei demselben Oxydationsverfahren. Dazu wurde die betreffende Substanz, deren Stickstoffgehalt zuvor ermittelt wurde, mit verdünnter Schwefelsäure erwärmt und eine etwa 0,4 %ige Permanganatlösung bis zur bleibenden schwachen Rothfärbung zugesetzt; dann wurde die Flüssigkeit mit wenig Oxalsäure entfärbt und mit NaOH neutralisirt. Ein Theil derselben wurde zur Bestimmung des durch Bromlauge erhältlichen Stickstoffs (aus Ammoniak + Harnstoff), ein anderer Theil zur Bestimmung des gebildeten Harnstoffs und ein dritter Theil nach vorausgehender Beseitigung des Ammoniaks und des Harnstoffs zur Erzeugung des Phosphorwolframsäureniederschlages (Methylamin, Diaminosäuren, Glykokoll) verwendet, in welchem, ebenso wie im Filtrate desselben, der Stickstoffgehalt ermittelt wurde. Die Eiweisskörper liefern bei der Oxydation mit Permanganat in saurer Lösung nicht oder nur spurenweise Ammoniak, dagegen sehr reichlich Harnstoff. Verf. hatte früher nachgewiesen, dass nur der N von $CONH_2$ bezw. CONH-Gruppen unter den obigen Bedingungen in Harnstoff übergeht. Es muss somit in den Eiweisskörpern ein überwiegender Antheil des N in CONH-Gruppen stehen. Die Bildung von Harnstoff aus Eiweiss besitzt auch physiologisches Interesse, da es bisher nur gelang, sehr geringe Mengen Harnstoff aus dem Eiweiss zu gewinnen, und zwar entweder durch hydrolytische Spaltung der bei der Eiweisszersetzung erhaltenen Basen oder aus dem Eiweiss selbst durch Oxydation mit Permanganat bei Gegenwart von Ammoniak. Verf. theilt die Eiweisskörper nach ihrem Verhalten gegen Permanganat in saurer Lösung in 3 Gruppen ein: 1. Oxyhaemoglobin, giebt von seinem Gesammt-N etwa 90 % als Harnstoff, den Rest in durch Phosphorwolframsäure fällbaren Stoffen ab. 2. Eier- und Serumalbumin, Serumglobulin, Caseïn und Vitellin aus Eigelb liefern etwa 70 bis 80 % ihres Gesammt-N in Form von Harnstoff, den Rest in durch Phosphorwolframsäure fällbaren Substanzen. 3. Fibrin und Vitellin aus Pflanzen geben von ihrem Gesammt-N nur etwa 40 bis 50 % als Harnstoff, etwa 30 % als durch Phosphorwolframsäure fällbare Stoffe, und weitere 20 bis 30 % als Substanzen ab, die durch diese Säure nicht gefällt werden.

---

1) Ztschr. f. phys. Chem. u. Ber. d. D. chem. Ges. 1901, 1147; d. Pharm. Ztg. 1901, 934.

Ueber den Abbau von Eiweiss; von M. Dennstedt[1]). Auf der Naturforscher-Versammlung in Hamburg hielt Verfasser einen Vortrag über den Abbau von Eiweiss. Seine Versuche führten zu folgenden Schlüssen: Alle Proteosen, gleichgültig durch welchen Vorgang sie entstehen, sind ausgesprochene Säuren. Die Bildung der Proteosen aus den Proteïnen ist keine einfache hydrolytische Spaltung, sondern ein chemischer Vorgang, bei dem stets Stickstoff als Ammoniak, meist auch Schwefel als Schwefelwasserstoff abgespalten wird; gleichzeitig kann daneben auch Wasseraufnahme, vielleicht auch Oxydation erfolgen.

Die Proteïnbestandtheile des Eier-Eiweisses sind nach Osborne und Campbell[2]) Ovomucin, Ovalbumin, Conalbumin und Ovomucoïd. Das Ovomucin ist ein Glykoproteïd, von Eichholz entdeckt, und kommt nur in geringer Menge im Eiweiss vor. Nach dem Waschen mit Alkohol und Trocknen bildet es ein leichtes, weisses Pulver, welches theilweise in Natriumchloridlösung eine nicht klebrige Lösung giebt. Diese Lösung wird bei 75° C. trübe und bei 78° scheidet sie Flocken aus, jedoch löst sich beim Kochen das Coagulum wieder, um sich beim Abkühlen wieder abzuscheiden. Das Ovalbumin ist der Haupttheil des Eiweisses. 50 % davon wurden in krystallisirter Form erhalten, während der grössere Theil der zurückbleibenden Proteïdsubstanz ebenfalls aus diesem Albumin bestand. Wässerige, 2,5 %ige Lösungen desselben werden bei 60° trübe und setzen bei 64° ein flockiges Coagulum ab. Das krystallisirte Ovalbumin ist eine Verbindung von Proteïnsubstanz mit einer Säure, die eine Kohlenhydratgruppe enthält. Das Conalbumin ist dem Ovalbumin in Eigenschaften und Zusammensetzung nahe verwandt, coagulirt aber bei niedrigerer Temperatur. Es ist vielleicht eine andere Verbindung desselben Proteïns oder ein Derivat des Ovalbumins durch molekulare Veränderung. Nach Abscheidung aller durch Hitze coagulirbaren Proteïde bleibt eine Substanz zurück, die von Neumeister entdeckt und Pseudopepton genannt, später von Mörner als Glykoproteïd erkannt und Ovomucoïd bezeichnet wurde. Die Präparate der Verfasser stimmten in der Zusammensetzung mit den Angaben von Zanelli und Mörner überein.

Ueber die Verbindungen der Nucleïne mit den Metallverbindungen, den Alkaloïden und Toxinen von H. Stassano[3]). Werden Thiere mit Sublimat vergiftet, so findet man das Quecksilber in den thierischen Organen in Form einer Verbindung mit den Nucleoalbuminen wieder. Schwefelammon wirkt auf die Lösung dieser Quecksilbernucleïnverbindungen im ersten Augenblick garnicht und weiterhin nur langsam und unvollständig ein. Eine wässerige Hämatoxylinlösung (Macallum'sches Reagens) wird durch die Lösung der Quecksilbernucleïnverbindung nicht getrübt. Ebenso gehen das Arsen, das Strychnin und die Toxine, wie Ricin

---

1) Chem. Ztg. 1901, 814. 2) Ebenda 1900, Rep. 230.
3) Compt. rend. 131, 72—74.

und Tetanustoxin, Verbindungen mit den Nucleoalbuminen ein, was Verf. durch eine Reihe von Thierversuchen nachgewiesen hat.

Zur Fällung des Caseïns benutzt Riegel[1]) statt der bisher angewendeten Säuren, Aethylschwefelsäure, die das Caseïn unzersetzt in compacter Form fällt, wie die Essigsäure und Schwefelsäure, aber, in Folge der leichten Löslichkeit des äthylschwefelsauren Kalkes, gleich bei der ersten Fällung ein fast aschefreies Product liefert. Ferner ist das Caseïn auch keimärmer als bei der Milchsäure- oder Essigsäurefällung, und die Inversionswirkung auf den Milchzucker ist gering. Man kann rohe Aethylschwefelsäure verwenden, die man durch Uebereinanderschichten gleicher Volumina conc. Schwefelsäure und starken Alkohols, schnelles Mischen und Stehenlassen während mehrerer Stunden an warmem Orte erhält.

Ueber die Hydrolyse des Caseïns durch Salzsäure. Emil Fischer[2]) hat das Verfahren, welches er vor Kurzem[3]) zur Scheidung und Reinigung von Aminosäuren angegeben hat, und welches auf der fractionirten Destillation ihrer Ester beruht, mit Vortheil bei der Untersuchung der durch Hydrolyse des Caseïns entstehenden Aminosäuren angeweudet. Es wurde dadurch unter den Letzteren ein Körper aufgefunden, welcher bisher überhaupt noch nicht als Spaltungsproduct von Proteïnstoffen erhalten worden war, nämlich die α-Pyrrolidincarbonsäure,

$$\begin{array}{ccc} & NH & \\ CH_2 & & CH.COOH \\ CH_2 & — & CH_2 \end{array}$$

und zwar zum Theil in der bisher unbekannten activen l-Form; ferner wurde die Bildung einiger zwar schon bei der Hydrolyse anderer Eiweisskörper, aber noch nicht bei jener des Caseïns gefundener Aminosäuren auch bei dieser Letzteren festgestellt: nämlich die Bildung von Glycocoll $NH_2.CH_2.COOH$, Aminovaleriansäure $NH_2(CH_2)_4.COOH$ und Phenylalanin $C_6H_5.CH_2.CH(NH_2).COOH$ endlich wurde die Gegenwart einiger weiterer, noch nicht näher untersuchter Aminosäuren wahrscheinlich gemacht. Die Zersetzung des Caseïns wurde nach den Angaben von Colm[4]) mit reiner conc. Salzsäure ausgeführt. Die Gesammtmenge der (racemischen und activen) Pyrrolidincarbonsäure betrug 3,2 % des Caseïns. Wahrscheinlich stellt sie ein primäres Spaltungsproduct des Letzteren dar; sie könnte zwar aus einem 1,4-Derivat der Valeriansäure durch Ringschluss secundär entstehen, es gelang aber weder aus Arginin, noch aus Ornithin (bezw. Ornithursäure) durch Behandlung mit rauchender Salzsäure Pyrrolidincarbonsäure darzustellen; überdies entsteht bei der tryptischen Verdauung des Caseïns gleichfalls Pyrrolidincarbonsäure, was für deren Vorgebildetsein im

1) Chem. Ztg. 1901, 206. 2) Ztschr. f. physiol. Chem. 33, 151.
3) Ber. d. D. chem. Ges. 1901, 433. 4) Ztschr. f. physiol. Chem. 22, 170.

Molekül spricht. Sie bildet sich auch bei der Salzsäurespaltung des Fibrins.

Fischer hat ferner die bei der Hydrolyse des Eieralbumins mittelst Salzsäure entstehenden Aminosäuren in derselben Weise wie die des Caseïns durch Destillation des Gemenges ihrer Aethylester in verschiedene Fractionen zerlegt. Er erhielt dabei α-Pyrrolidincarbonsäure und ferner racemische α-Pyrrolidincarbonsäure. Somit sind auch hier unter den Spaltungsproducten mit Sicherheit Pyrrolderivate nachgewiesen.

Gewinnung von Eiweiss aus Pflanzensamen oder deren Abfällen. Das Verfahren betrifft hauptsächlich die Gewinnung der in grossen Mengen in den bisher als Futter- und Düngemittel verwendeten Rückständen der Baumwollsamenölerzeugung vorhandenen leicht verdaulichen Eiweissstoffe in reiner und unveränderter Form. Es beruht auf der Beobachtung, dass die Eiweissstoffe des genannten Rohmaterials in bestimmten Verhältnissen in salzsäurehaltigem Wasser von bestimmtem Gehalte löslich sind, dass gleichzeitig jedoch der intensive Farbstoff des Baumwollsamenmehles, ferner ein Alkaloïd und harzartige Substanzen in Lösung gehen, welche Stoffe in das durch Neutralisation mit Alkali ausgefällte Eiweiss unlöslich übergehen und aus demselben nur schwer vollständig zu entfernen sind. Um dieser Schwierigkeit zu entgehen, wird das Rohmaterial zunächst durch Behandeln mit Eiweiss nicht lösenden Säuren, z. B. verdünnter Schwefelsäure, Salpetersäure oder Oxalsäure, von färbenden und schmeckenden Stoffen befreit, hierauf mit Wasser gewaschen, sodann die Eiweissstoffe des so gereinigten Rohmaterials in stark verdünnter Salzsäure gelöst und schliesslich daraus mittelst Neutralisation ausgefällt. Man erhält fast chemisch reines Pflanzeneiweiss. D. R.-P. 124371. H. Wulkan und A. Schwaz, Mähr.-Ostrau.

Zur Gewinnung von Hefeneiweiss mittelst Aether wird nach Buchner und Gruber[1]) gereinigte Hefe in einem Glasballon der Einwirkung von Aetherdämpfen ausgesetzt, wodurch der eiweissreiche Inhalt der Zellen ausgeschieden wird. Nach dem Abfiltriren von den Zellresten wird das Eiweiss aus dem verdünnten Filtrate durch Coaguliren ausgefällt und getrocknet. Es soll als Zusatz zu Speisen und dergl. Verwendung finden.

Darstellung eines Bluteiweisspräparates. (D. R.-P. 118829 von M. Dahmen in Köln a. Rh.). Das Blut wird zunächst mittelst stark verdünnter Säuren oder sauer reagirender Salze und darauf mit verdünnten Alkalien behandelt. Man braucht in diesem Falle, um ein resorbirbares, leicht lösliches und sämmtliche werthvollen Stoffe des Blutes (ausser Fibrin) enthaltendes Bluteiweisspräparat zu erhalten, nur etwa den fünften Theil des sonst erforderlichen Alkalis. Beispielsweise werden 10 Liter defibrinirtes Blut mit 350 cc einer 20 %igen Weinsäurelösung 24 Stunden lang digerirt, wobei das Blut eine schwarzrothe Farbe annimmt. Nach etwa

1) Chem. Ztg. 1900, 762.

35 Stunden setzt man zu diesen 10 Liter Blut 1 Liter einer 10 %igen Ammoniaklösung und erhitzt dieses Gemisch in einem Wasserbade vorsichtig auf 40—50°, worauf eine vollständige Lösung aller Stoffe zu einer klaren, rothen Flüssigkeit eintritt. Zu dieser klaren Lösung setzt man 1 Liter einer 40 %igen Salzsäure und rührt fleissig um, wobei die Eiweissstoffe vollständig ausfallen. Der entstandene Brei wird centrifugirt, in Pressen von der Lauge befreit und etwa 6 Stunden einer Temperatur von 90° ausgesetzt, um den Rest des entstandenen Ammoniumchlorids zu verflüchtigen [1]).

Herstellung nichthygroskopischer, in Wasser unlöslicher Blutalbumin-Präparate. Um aus defibrinirtem thierischem Blut nichthygroskopische, in Wasser unlösliche Blutpräparate mit hohem Gehalt an leicht resorbirbarem Eisen zu erhalten, behandelt man defibrinirtes Blut mit Calciumverbindungen, wie Calciumcarbonat, Calciumoxyd, Calciumhydroxyd und Dicalciumphosphat, und laugt die hieraus entstandenen Producte vor oder nach dem Trocknen mit Wasser aus, um die in Wasser löslichen Körper zu entfernen. So löst man z. B. in 100 kg defibrinirtem Rinderblut 4—5 kg Kalkbrei mit einem Gehalt von 40—50 % $Ca(OH)_2$. Das Product wird unter 60° (vortheilhaft bei 55°) im Vacuum getrocknet. Der grobkörnige Eindampfrückstand wird zur Entfernung wasserlöslicher Albuminate und dergleichen mit Wasser wiederholt ausgelaugt, nochmals getrocknet und zu Pulver gemahlen. Die Präparate sind unlöslich in Wasser, geschmack- und geruchlos und backen nicht im Munde zusammen. Im Verdauungstractus lösen sie sich in kurzer Zeit. D. R.-P. 124680. M. Dietrich, Friedrichsberg.

Reinigung von Eiweissstoffen. Das Verfahren bezweckt eine vollständige Entfernung der Verunreinigungen je nach dem Zwecke der Verwendung der Eiweisspräparate zur Ernährung von Menschen oder zur Fütterung. Es beruht darauf, dass vortheilhaft hochprocentiger Alkohol bei einer über seinem Siedepunkt liegenden Temperatur, die unter Anwendung von Druck erreicht werden kann, alle unangenehm riechenden und schmeckenden Verunreinigungen des Rohmaterials entfernt, ohne dass eine für die Verwendung des Eiweisses schädliche Umwandlung oder Zersetzung des Eiweisses eintritt. Am empfehlenswerthesten ist die Verwendung von 90 %igem Alkohol. Jedenfalls soll die Concentration des Alkohols nicht unter 70 % gehen, weil der Wassergehalt sonst eine Quellung herbeiführt, die besonders die Filtration und weitere Verarbeitung erschwert. Altes amerikanisches Fleischmehl, stinkendes braunes Kadavermehl, rothbraune, widerlich riechende Fischmehle ergaben bei der Behandlung mit Alkohol unter Druck weissliche bis gelbe Pulver, die völlig geruch- und geschmacklos waren. Die Ausführung des Verfahrens kann derartig geschehen, dass das vortheilhaft vorher entfettete Rohmaterial (Fleischmehl;

1) Pharm. Ztg. 1901, 244.

Kadavermehl, Fischmehl, Gluten etc.) mit dem drei- bis vierfachen Gewichte von 90 %igem Alkohol, der eventuell mit schwefliger Säure oder mit Ammoniak gesättigt ist, im Autoklaven 5 bis 6 Stunden unter Umrühren unter Druck bei 100° C. erhitzt wird. D. R.-P. 120112. Eiweiss- und Fleisch-Extract-Cie., G. m. b. H., Altona[1]).

Darstellung von mit Fluor substituirten Eiweisskörpern. Das Verfahren besteht darin, dass man Fluormetalle in Gegenwart von Eiweisskörpern (Albuminen, Albuminaten, Albuminoïden, Albuminosen, Peptonen, Nucleïnen, Gelatine oder deren Abkömmlingen) elektrolysirt. Um z. B. Fluoralbumin aus Eiereiweiss darzustellen, wird 1 kg frisches Eiereiweiss mit 10 kg Wasser aufgeschwemmt und durch einstündiges Rühren fein zertheilt. Darauf wird in das Gefäss eine Thonzelle eingehängt, in welcher sich 4 Liter 10 %ige Fluorammoniumlösung befinden. Die positive Electrode taucht in das äussere Gefäss, die negative in die Thonzelle. Die Stromstärke beträgt 10—20 Amp., die Dauer der Einwirkung 24 Stunden. Der Strom muss wegen sehr starken Schäumens der Lösung häufig auf kurze Zeit unterbrochen werden. Nach beendigter Einwirkung erhitzt man die Lösung zum Kochen, wobei sich weisse Flocken abscheiden, die man absaugt und zuerst mit Wasser, dann mit Alkohol wäscht. Durch Lösen in verdünnter Natronlauge und Wiederausfällen mit Essigsäure gereinigt und im Vacuum bei niederer Temperatur getrocknet, erhält man das Präparat als gelbliches Pulver, unlöslich in Wasser, löslich in verdünntem Alkali. Fällt man die alkalische Lösung mit Salpetersäure und filtrirt, so lässt sich im Filtrat kein Fluor nachweisen, ein Beweis, dass alles Fluor wirklich intermolekular an Eiweiss gebunden ist. Die Fluoreiweisskörper sollen medicinische Anwendung finden. D. R.-P. 116881. Pharm. Inst. L. W. Gans, Frankfurt a. M.[2]).

Darstellung von Chloreiweisskörpern. D. R.-P. No. 118606 für das Pharmaceutische Institut Ludwig Wilhelm Gans in Frankfurt a. M. Wenn man Eiweisskörper, eiweissartige Substanzen oder deren nächste Spaltungsproducte in Lösung mit Chlorgas behandelt, den dabei neben ungenügend mit Chlor substituirtem Eiweiss entstehenden Chlorwasserstoff neutralisirt und nunmehr von Neuem chlorirt, so tritt mehr Chlor in feste Verbindung mit dem Eiweisskörper, als dies bei der einfachen Sättigung mit Chlor möglich ist, und es entstehen ausgiebig mit Chlor substituirte Eiweisskörper. Sie gleichen im Allgemeinen noch sehr den Muttersubstanzen; der Eintritt von 2,5—4 % Chlor bringt keine wesentliche Aenderung der äusserlichen Eigenschaften hervor. Die Acidität ist bei den meisten erhöht, die Löslichkeit in Wasser ist zum Theil vermehrt, zum Theil vermindert. Sie zeigen noch durchweg die Biuretreaction, dagegen nicht mehr die Millon'sche

1) Ztschr. f. angew. Chem. 1901, S. 521.
2) Chem.-Ztg. 1900, S. 1141.

Reaction, vorausgesetzt, dass die Behandlung mit Chlor lange genug fortgesetzt wurde. Das Chlor ist so fest gebunden, dass selbst durch längeres Kochen mit verdünnter Natronlauge nur eine minimale Menge abgespalten wird. Die Präparate sollen medicinische Anwendung finden [1]).

Darstellung von Bromeiweisskörpern. D. R.-P. No. 118746 für das Pharmaceutische Institut Ludwig Wilhelm Gans in Frankfurt a. M. Das Patent No. 118606 betrifft ein Verfahren, bei welchem die Darstellung von ausgiebig mit Chlor substituirten Eiweisskörpern dadurch gelingt, dass man den bei der Chlorirung entstehenden Chlorwasserstoff fortlaufend oder in Zwischenräumen beseitigt bezw. neutralisirt; hierdurch wird weiteren Mengen Chlor der Eintritt in das Molekül ermöglicht. Es hat sich nun ergeben, dass auch bei der Behandlung mit Brom die Herbeiführung einer ausgiebigen Substitution nur durch Anwendung desselben Mittels gelingt. Man muss den bei der Einwirkung von Brom auf Eiweiss entstehenden Bromwasserstoff jedesmal neutralisiren und dann von Neuem das Brom einwirken lassen, wodurch man allmählich zu Bromeiweisskörpern gelangt, die bis zur Sättigung substituirt sind. Die Präparate sollen als Medicamente Anwendung finden [2]).

Bismutose wird eine neue Wismutheiweissverbindung genannt, welche ca. 22 % Wismuth enthält, während der in dem Präparat vorhandene Eiweisskörper ca. 66 % beträgt. Die Bismutose stellt ein geruch- und geschmackloses feines weisses Pulver dar, welches sich am Licht allmählich schiefergrau färbt. In Wasser und sonstigen Lösungsmitteln ist Bismutose unlöslich; verdünnte Säuren lösen den Körper beim Erwärmen zum Teil; mit verdünnten Alkalien entsteht, zumal in der Wärme, rasch eine opalisirende Lösung. Nach einer Mittheilung von Laquer erweist sich die Bismutose gegen die Einwirkung des Magensaftes sehr widerstandsfähig, wird indessen rascher vom Pankreassaft angegriffen [3]).

Darstellung von Wismutheiweissverbindungen. D. R.-P. 117269 von Kalle & Co., Biebrich a. Rh. Um aus natürlichen, wasserlöslichen Eiweisskörpern Wismutheiweissverbindungen herzustellen, welche das Wismuth in einer festen, nicht ionisirbaren Form enthalten, werden wässrige Lösungen von Eiweiss mit Lösungen von Wismuthnitrat in kochsalzhaltigem Wasser oder in Salpetersäure gefällt und nach erfolgter Coagulation einige Zeit erhitzt. Kommt das Wismuthnitrat in einer Kochsalzlösung zur Anwendung, so enthält das Endproduct Wismuthoxychlorid organisch gebunden, wird es hingegen in salpetersaurer Lösung angewendet, so ist es in dem Endproducte in Form von Wismuthsubnitrat enthalten. Die neuen Präparate werden durch Wasser oder verdünnte Säuren nicht zerlegt, von Schwefelalkalien nur langsam hellbraun gefärbt und sind geschmack- und geruchlos, während die bisher bekannten einen widerlichen Geruch und faden Geschmack haben [4]).

---

1) Pharm. Ztg. 1901, 324. 2) ebenda 1901, 340.
3) E. Merck's Bericht über 1900. 4) Pharm. Ztg. 1901, 122.

Darstellung einer Ichthyoleiweissverbindung. Ichthyolalkalisalze werden entweder mit Eiweisslösung in Gegenwart von Fällmitteln wie Aceton, Alkohol oder Kalisalzen behandelt, oder mit Eiweisslösung zur Trockne verdampft, oder man behandelt Ichthyolammonium mit Eiweisslösung in Gegenwart von Aldehyden. Beispielsweise wird eine Lösung von je 1 kg Ichthyol und Eiweiss im Wasserbade zur Trockne gebracht. Der im Wasser unlöslich gewordene Rückstand wird mit Wasser gewaschen, filtrirt und getrocknet. Condensirt man das abdestillirende Wasser in einer Vorlage, so findet man bei Verwendung von Ichthyolammonium, dass ersteres deutlich alkalisch reagirt als Zeichen, dass das Ammoniak aus dem Ichthyol ausgetrieben worden ist und sich mit den Wasserdämpfen verflüchtigt hat. An Stelle von Eiweiss können auch eiweissähnliche Stoffe wie Kaseïn, Protagon, Gelatine, Formaldehydgelatine u. dergl. verwendet werden. D. R.-P. 124144. Knoll & Co., Ludwigshafen a. Rh.

Darstellung von Tannin-Formaldehydeiweissverbindungen. D. R.-P. No. 122098 von Chemische Fabrik auf Actien (vorm. E. Schering) in Berlin. Lässt man Formaldehyd auf Eiweisskörper, z. B. auf Albumin, Albumose, Caseïn, Fibrin einwirken, so erhält man wasserunlösliche Formaldehydeiweissverbindungen, die wahrscheinlich als Anhydroformaldehydeiweisskörper aufzufassen sind. Es wurde nun gefunden, dass diese unlöslichen Formaldehydeiweisskörper im Stande sind, sich mit Tannin zu verbinden. Es geschieht dies z. B. beim Kochen der pulverförmigen Formaldehydverbindungen, wie Formaldehydalbumin, -Caseïn, -Albumose, -Fibrin, mit wässriger Tanninlösung. Es entstehen tanninhaltige, unlösliche, pulverförmige Körper, aus denen das Tannin sich nicht mehr auswaschen lässt; auch durch Säuren wird das Tannin nicht daraus abgespalten, wohl aber durch verdünnte Sodalösung. Die beschriebenen Tannin-Formaldehydeiweissverbindungen sollen als Darmadstringentien Verwendung finden [1]).

Honthin ist eine als Ersatz des Tannins dienende keratinirte Eiweisstanninverbindung, welche ein graubraunes, geruch- und geschmackloses Pulver darstellt, das in Wasser unlöslich ist, in Alkohol und wässriger Lösung von Alkalien theilweise mit brauner Farbe auflöst [2]).

Wasserlösliche Verbindungen des Kaseïns mit Brom- und Jodwasserstoffsäure. Man verrührt Kaseïn mit Brom- oder Jodwasserstoffsäure mittlerer Concentration, oder man löst Kaseïn in verdünnter oder concentrirter Brom- oder Jodwasserstoffsäure und fällt die entstandene Kaseïnverbindung aus. Die neuen Verbindungen stehen in ihrer therapeutischen Wirkung zwischen den Brom- oder Jodmetallsalzen und den freien Säuren. Bei der Verdauung des Präparates spaltet sich die freie Brom- oder Jodwasserstoffsäure ab. Beispielsweise löst man 150 g frisch gefälltes

1) Pharm. Ztg. 1901, 583. 2) E. Merck's Bericht über 1900.

und abgepresstes Kaseïn in einer Lösung von 20 cc rauchender Bromwasserstoffsäure (spec. Gew. 1,49) in 1,5 Liter Wasser. Nach dem Erkalten werden zu dieser Lösung nochmals 35 cc rauchende Bromwasserstoffsäure gegeben. Der entstehende Niederschlag wird abfiltrirt und nach mehrmaligem Waschen mit Alkohol oder auch direct getrocknet. Das erhaltene Kaseïnbromhydrat ist ein weisses Pulver, enthält etwa 4 % HBr und ist leicht löslich in warmem Wasser. Die Lösung reagirt stark sauer. Auf ähnliche Weise erhält man Kaseïnjodhydrat. D. R.-P. 124232. Chem. Fabr. v. Heyden, Act.-Ges. Radebeul.

Herstellung einer wasserlöslichen Verbindung des Kaseïns mit Phosphorsäure. Man bringt die Lösung des Kaseïns in stark verdünnter Phosphorsäure durch ein primäres phosphorsaures Salz zur Ausfällung und befreit den Niederschlag durch Auswaschen mit Phosphatlösung von dem Säureüberschuss. So wird z. B. 1 kg lufttrockenes oder eine entsprechende Menge frisch abgepresstes feuchtes Kaseïn mit 300 g einer 25 %igen Phosphorsäure in starker Verdünnung in der Kälte oder unter gelindem Erwärmem gelöst. Zu der Lösung wird so lange primäres Alkaliphosphat gegeben, bis die Fällung vollständig und das Filtratwasser hell ist. Der Niederschlag wird ausgewaschen und abgepresst. Er bildet ein Nährpräparat, welches zugleich die medicinische Wirkung der Phosphorsäure besitzt. D. R.-P. 123555. Chem. Fabr. Rhenania, Aachen.

Herstellung von wasserlöslichen Verbindungen des Kaseïns mit Alkaloïden. Man lässt die Alkaloïde in alkoholischer oder anderer Lösung auf feuchtes oder trockenes, von anhaftender Säure freies Kaseïn wirken, event. unter Zusatz von Alkali oder Alkalisalzen. So werden z. B. 100 Theile lufttrockenen oder eine entsprechende Menge feuchten, reinen Kaseïns mit 24 Theilen Morphin, in warmem Wasser gelöst, gut verrieben. Durch Zusatz von Wasser oder Alkohol und gelindes Erwärmen wird eine Lösung hergestellt und diese bei niedriger Temperatur oder im Vacuum zur Trockne gebracht. Die erhaltene Morphinkaseïnverbindung ist in warmem Wasser vollständig löslich. D. R.-P. 119060. Chem. Fabr. Rhenania, Aachen [1]).

Unter dem Namen *Triferrin* bringt die Firma Knoll & Co. ein von E. Salkowski entdecktes Präparat in den Handel, das durch Ausfällung der bei Pepsinverdauung von Kuhmilchkaseïn in Lösung gehenden phosphorhaltigen Substanz mittelst Eisenoxydsalze entsteht und das Eisensalz einer Paranucleïnsäure darstellt. Dasselbe enthält neben 22 % Eisen rund 9 % Stickstoff und 25 % Phosphor. Versuche zeigten, dass es den besten Eisenpräparaten ebenbürtig ist, auch den Magen in keiner Weise belästigt [2]).

Darstellung eines beim Kochen emulgirenden Kaseïnpräparates. Um ein beim Kochen mit Wasser nicht gerinnendes, sondern mit

1) Chem.-Ztg. 1901, 298. 2) Ther. d. Gegenw. 1901, S. 191.

demselben emulgirendes Kaseïnpräparat darzustellen, wird Kaseïn mit einer zur Erzeugung einer löslichen Verbindung ungenügenden Menge eines alkalisch reagirenden Salzes gemischt, mit Wasser angefeuchtet und die Mischung sodann bei niederer Temperatur getrocknet. So wird z. B. 1 kg reinstes Kaseïn mit 10 g Natriumbicarbonat höchst innig verrieben. Hierzu setzt man nach und nach unter gutem Umrühren 300 cc Wasser. Das entstehende bröcklige Pulver wird auf Trockenblechen ausgebreitet und bei 50—60° getrocknet. Das erhaltene Product bildet nach dem Zerreiben ein schwach gelblich-weisses Pulver, welches völlig geschmacklos ist, sich wie das unveränderte Kaseïn in Wasser kaum löst, beim Kochen mit demselben jedoch ohne die geringste Klumpenbildung eine breiartige Emulsion bildet, welche grosse Aehnlichkeit mit gewöhnlicher Milch hat. D. R.-P. 118656, Act.-Ges. f. Anilin-Fabrikat., Berlin [1]).

Darstellung eines Bluteisenpräparates. Um ein concentrirtes Blutpräparat in Pulverform mit künstlich stark angereichertem, organisch gebundenem Eisengehalt zu bekommen, wird das Blut, vorzugsweise defibrinirtes Pferdeblut, nach bekannten Methoden von einem grossen Theile seines Serums befreit. Dem so erhaltenen concentrirten hämoglobinreichen Blute werden säurefeste Eisensalzlösungen, wie Eisensaccharatlösung, untergemischt. Dieses Gemisch wird darauf durch Alkoholzusatz ausgefällt und der unlösliche Rückstand in üblicher Weise durch Pressen, Trocknen und Pulvern in die geeignete Form gebracht. D. R.-P. 119249. Eberwein & Diefenbach, Berlin [2]).

Darstellung eines eisenhaltigen Blutproteïn-Präparates. Defibrinirtes Blut wird mit etwa der gleichen Menge Wasser verdünnt und sodann der Einwirkung eines schwach gespannten elektrischen Stromes unterworfen. An der Kathode scheidet sich bald ein graugrüner Niederschlag ab, der, getrocknet und gepulvert, das neue Präparat bildet. Es besteht überwiegend aus veränderten Proteïnstoffen, ist in Wasser nur wenig löslich und giebt an dasselbe kein Eisen ab. In den Körper eingeführt, soll das in dem Präparate enthaltene Eisen vollständig resorbirt werden. D. R.-P. 120773. Dr. Hoffmann Nachf., Meerane i. S. [3]).

Jodhaltiges Fleischpulver; von Consolin-Tamisier. Fleischpulver vermag eine grosse Menge Jod aufzunehmen. Man kann sich leicht davon überzeugen, indem man 20 g Fleischpulver mit 1 g gepulvertem Jod auf dem Wasserbade erwärmt, bis eine Probe des so behandelten Fleischpulvers in Alkohol keine Gelbfärbung mehr hervorruft. Schüttelt man das jodhaltige Fleischpulver mit siedendem Wasser, so wird die gebildete Jodverbindung vollständig gelöst. Der Lösung wird durch Schütteln mit Chloroform kein Jod entzogen, auch scheiden starke Säuren kein freies Jod daraus ab; Eisenchlorid macht das Jod frei. Das Jod-Fleisch-

1) Chem.-Ztg. 1901, S. 251. 2) ebenda S. 271.
3) Chem.-Ztg. 1901, S. 478.

präparat kann in derselben Weise Anwendung finden wie andere Jodpräparate. Nach der Darreichung desselben wird die grössere Menge des Jods im Harn ausgeschieden; es können mittelst des Jod-Fleischpulvers grosse Mengen Jod in den Körper eingeführt werden, ohne dass sich unangenehme Erscheinungen in der Wirkung zeigen [1]).

Darstellung von albumose- und aschefreiem Pepton. D. R.-P. No. 122167 von Chemische Fabrik v. Heyden in Radebeul bei Dresden. Rohpeptonlösungen werden mit Ammoniumsulfat, Zinksulfat oder einem anderen albumosefällenden Mittel gesättigt, worauf mittelst concentrirter Schwefelsäure und Ferrisalzen die letzten Albumosereste entfernt werden. Aus dem Filtrat wird hierauf durch Ferrisalze unter Abstumpfung der Säure ein Eisenpeptonatniederschlag ausgefällt. Letzterer wird abfiltrirt mit einer gesättigten Ammoniumsulfatlösung gewaschen und unter Zusatz von etwas Ammoniak in Wasser verrührt. Durch Baryumhydroxyd wird das Eisen und die Schwefelsäure abgeschieden und im Filtrat das überschüssige Baryt durch Kohlensäure gefällt. Das Filtrat wird im Vacuum eingedampft, der Rückstand in verdünnter Essigsäure gelöst und durch Alkohol gefällt [2]).

Darstellung leicht löslicher Silberverbindungen der Proteïnstoffe. 100 g Albumose werden in 250 Wasser gelöst, mit einem Ueberschuss von Silbernitrat (30 g) in wässeriger Lösung versetzt und der entstehende Niederschlag bis zum Verschwinden der Silberreaction im Filtrat ausgewaschen. Darauf wird derselbe noch feucht in eine Lösung von 100 g käuflichem Methyleneiweiss (erhalten durch Behandeln von Lösungen der Proteïnstoffe mit Formaldehyd in der Kälte) in 200 g Wasser eingetragen und durch Rühren in Lösung gebracht. Die Lösung wird nach dem Filtriren mit Alkohol gefällt, der Niederschlag getrocknet und gepulvert. Die so erhaltenen Silberverbindungen unterscheiden sich von den bisherigen wesentlich. Sie bilden feste, leicht und klar in Wasser lösliche Körper von hohem Metallgehalt und enthalten das Silber in so fester molekularer Bindung, dass es weder durch Salzsäure noch durch Schwefelwasserstoff abgeschieden wird. D. R.-P. 118496, Farbenfabriken vorm. Friedr. Bayer & Co., Elberfeld [3]).

Herstellung von Proteïntannaten, die gegen saure Flüssigkeiten widerstandsfähig sind. Um in sauren wässerigen Flüssigkeiten, z. B. dem Magensaft, auch bei Gegenwart von Enzymen schwer lösliche oder unlösliche Verbindungen der Proteïne mit Gerbsäure herzustellen, werden Proteïntannate in ihrer ganzen Masse mit Keratin durchdrungen entweder durch Behandlung zerkleinerten Proteïntannats mit einer Keratinlösung, oder durch Fällen einer vorher mit Keratinlösung vermischten Proteïnlösung mittelst Gerbsäure. Das Product kann unmittelbar in Pulverform, also ohne

1) L'Un. pharm. 2) Pharm. Ztg. 1901, 750.
3) Chem.-Ztg. 1901, 227.

Hülfe von Dünndarmkapseln, oder Pillenform angewendet werden, geht ungelöst durch den Magen und wird erst im Darmsafte gelöst. D. R.-P. 126806, G. Hell & Co., Troppau.

Darstellung wasserlöslicher Verbindungen der Hefennucleïnsäure mit Quecksilber, Silber und Eisen. Wasserlösliche Verbindungen der Hefennucleïnsäure mit Quecksilber, Silber und Eisen stellt Karl Schwickerath dar, indem er die von der schleimigen Substanz befreite Hefennucleïnsäure mit Oxydsalzlösungen der genannten Metalle unter Neutralisation der freiwerdenden Säure behandelt und die gebildeten Verbindungen mit Alkohol fällt. An Stelle der Oxydsalzlösungen kann man auch die betreffenden Oxyde in möglichst frisch gefällter Form anwenden, indem man sie in der wässerigen Nucleïnsäure eventuell unter Erwärmung auflöst und die gebildeten Nucleïnverbindungen mit Alkohol ausfällt. D. R.-P. 118050 [1]).

Eisenhaltige Nucleïne und deren Darstellung. Man züchtet Hefe auf eisenhaltigen Nährböden, verdaut die so erhaltene Hefe, kocht den festen Verdauungsrückstand mit verdünnter Natriumcarbonatlösung und wäscht schliesslich den Rückstand mit verdünnter Salzsäure. Das eisenhaltige Nucleïn enthält dann Phosphor und 1—1,4 % Eisen in fester organischer Bindung. Es ist ein gelbbraunes Pulver, unlöslich in Wasser, Alkohol und Aether, theilweise löslich in Natriumcarbonatlösung und Natronlauge, wenn man es mit dieser einige Zeit stehen lässt. Im Magen wird das Präparat nicht zersetzt. Amer. P. 668460, übertragen auf Basler Chemische Werke [2]).

Durch Verdauung von Caseïn mit künstlichem Magensaft wird nach E. Salkowski [3]) neben Paranucleïn eine phosphorhaltige Säure, die *Paranucleïnsäure,* erhalten, welche beim Erhitzen ihrer neutralisirten Lösung mit Ferrisalz ein Eisensalz mit 22 % Fe abscheidet. Dieses paranucleïnsaure Eisen wird von Thieren leicht assimilirt.

Zur Prüfung von Gelatina alba bemerkt P. van der Wielen [4]), dass es ihm nicht gelungen sei, Gelatine im Handel aufzutreiben, welche, wie es das Arzneibuch fordert, eine neutral reagirende 1 %ige Lösung giebt. Sämmtliche untersuchten Sorten gaben saure Lösungen, und zwar schwankte die Säurezahl zwischen 1,52 und 9,67, auf wasserfreie Gelatine berechnet. Auch E. Merck machte bereits in seinem letzten Jahresbericht auf die saure Reaction der Gelatine aufmerksam. Merck fand bis zu 1 % freier Säure, auf H_2SO_4 berechnet. Der Wassergehalt, den das Arzneibuch nicht berücksichtigt, betrug 15,4 bis 17,8 %. Derselbe wurde durch sechsstündiges Erhitzen von Gelatineschnitzeln auf 105° ermittelt. Dieser Wassergehalt kann nach des Verf. Versuchen aber sogar bis zu 35 % steigen, ohne dass die Gelatine

---

1) Ztschr. f. angew. Chem. 1901, S. 323.
2) Chem.-Ztg. 1901, 227. 3) Centralbl. f. med. Wiss. 26, 865.
4) Pharm. Weekbl. 1901, No. 15; d. Pharm. Ztg. 1901, 362.

die vom Arzneibuch geforderte Eigenschaft verliert, in 1 %iger Lösung in der Kälte zu gelatiniren. Die Asche, deren Menge 2 % nicht übersteigt, bestand aus Ca, Na, K, Spuren Fe und Schwefelsäure. Der Schmelzpunkt der einprocentigen Lösung lag zwischen 16 und 21,5°, nur eine minderwerthige Sorte gelatinirte noch nicht bei 11°. Die Bestimmung des Schmelzpunktes geschah auf folgende durch v. der Heyde angegebene originelle Weise: Nach 24stündigem Stehen in der Kälte wurden aus der Gallerte scharfkantige Stückchen geschnitten und diese in ein Becherglas gebracht, welches unten eine Schicht Chloroform und darüber eine Schicht Ligroïn (Siedep. 100°) enthielt. Die Gallertstückchen blieben auf der Grenzlinie dieser beiden Schichten schweben. Das Becherglas wurde in ein zweites, mit Wasser beschicktes Becherglas eingehängt und letzteres im Wasserbad äusserst langsam erwärmt (5° in einer halben Stunde). In der Grenzlinie befand sich der Quecksilberbehälter eines Thermometers. Sobald nun die scharfen Kanten der Gallertstückchen begannen sich abzurunden, wurde die Temperatur abgelesen. Nach des Verf. Ansicht scheint es übrigens geboten, dass in einer späteren Ausgabe des Arzneibuches auch gesagt wird, innerhalb welcher Zeit die Erstarrung einer 1 %igen Gelatinelösung erfolgen soll, denn bei 15° waren 2 Proben erst nach 5 bezw. 8 Stunden erstarrt.

Den Kalkgehalt und die übrigen Aschenbestandtheile der Gelatine hat Zirbel[1]) an verschiedenen Handelssorten festgestellt, um auf Grund dieser Untersuchungen eine Erklärung der in neuerer Zeit vielfach therapeutisch verwertheten haemostatischen Wirkung der Gelatine zu finden. Die Asche bester Handelswaare (das D. A.-B. IV gestattet bekanntlich einen Maximalgehalt von 2 % Asche) bestand im Durchschnitt aus 0,6284 % Kalk (CaO), 0,0271 % Magnesia (MgO), 0,0118 % Eisenoxyd und 0,0440 % Phosphorsäure (H_3PO_4). Es würde mithin unter Zugrundelegung eines Durchschnittsgehaltes von 0,6 % CaO ein Patient, dem 100 cc einer 5 %igen Gelatinelösung beigebracht werden, 0,03 g Kalk erhalten und zwar in einer sehr leicht löslichen und dementsprechend auch leicht resorbirbaren Form. Dass diese 0,03 g Kalk therapeutisch nicht als zu geringe Dosis zu betrachten sind lehrt die Thatsache, dass eine Reihe grade wegen ihres Kalkgehaltes in bestimmter therapeutischer Absicht benutzter Heilquellen etwa einen Kalkgalt von 0,03 bis 0,09 % enthalten. Zirbel ist desshalb der Ansicht, dass bei ihrer Anwendung als Haemostaticum die Gelatine ihre Leistungsfähigkeit höchstwahrscheinlich in erster Linie ihrem Kalkgehalt verdankt.

Zur Herstellung wasserunlöslicher Gelatinekörper kann die Gelatine ausser mit Formaldehyd nach einem Patente von Schering[2]) auch mit anderen Aldehyden, wie Acetaldehyd, Propionaldehyd, Benzaldehyd, ferner Acroleïn und Crotonaldehyd be-

1) Münch. Med. Wschr 1901, No. 42; d. Pharm. Ztg. 1901, 876.
2) Chem. Ztg. 1900, 1098.

handelt werden. Am zweckmässigsten sind Acetaldehyd und Acroleïn.

Darstellung geschmackloser tanninhaltiger Jodleimverbindungen. Alkoholische Jodlösung und wässerige Tanninlösung, oder Jodtinctur und festes Tannin, oder Jod und wässerige Tanninlösung werden mit einander vermischt, worauf die entstandene Jodtanninlösung mit Leimlösung gefällt wird. Das Reactionsproduct wird getrocknet und gepulvert, dasselbe ist braun und geschmacklos. Die Verbindungen sollen therapeutische Verwendung finden. D. R.-P. 116659. Act.-Ges. f. Anilin-Fabr., Berlin [1]).

Darstellung geschmackloser Bromtanninleimverbindungen. D.R.-P. No. 116645 von der Actiengesellschaft für Anilinfabrikation in Berlin. Eine alkoholische Tanninlösung wird mit Brom zusammengebracht, die entstehende Bromtanninlösung wird mit Wasser verdünnt und mit verdünnter Leim- (Gelatine-) Lösung versetzt. Die Fällung wird dann filtrirt, ausgewaschen und getrocknet. Das Verfahren kann in weiten Grenzen geändert werden. Die erhaltenen Producte sind geruch- und geschmacklos und zeichnen sich durch ihre Widerstandsfähigkeit gegen Magensaft aus [2]).

Lösliche und neutrale Silberverbindungen. Gelatose. In Wasser lösliche und neutrale Silberverbindungen, die 20 % und mehr Silber enthalten, entstehen, wenn die wässerigen Lösungen der Gelatosen neutralisirt, mit Silbersalzen, wie Silbernitrat, Silberacetat u. s. w. versetzt und hierauf eingedampft oder mit Alkohol bezw. Aceton gefällt werden. In diesen Verbindungen findet sich das Silber sehr fest gebunden, die Präparate können deshalb therapeutische Verwendung finden. Unter dem Namen „Gelatosen" werden die Spaltungsproducte des Glutins und des Glutinaldehyds verstanden; sie entstehen aus der letzteren durch Einwirkung von Säuren oder Alkalien oder durch Erhitzen mit Wasser unter Druck (Glutosen etc.). 10 g Gelatose werden in 10 g Wasser auf dem Wasserbade gelöst und nach der Neutralisation mit 1,5 g Silbernitrat, gelöst in 8 cc Wasser, vermischt. Die Mischung wird im Vacuum zur Trockne eingedampft. Die erhaltene Silberverbindung stellt ein gelblichweisses Pulver dar, das in Wasser mit neutraler Reaction löslich ist; es gelingt leicht, 50 %ige Lösungen zu erhalten. Verdünnte Salzsäure, Kochsalz und Schwefelwasserstoffgas bringen in der wässerigen Lösung der Silberverbindung Niederschläge nicht hervor. Franz. Pat. 306541. Comp. Parisien. de coul. d'Anil. Paris [3]).

Amylolytische, glykosidspaltende, proteolytische und Cellulose lösende Fermente in holzbewohnenden Pilzen; von Philipp Kohnstamm [4]). Fermente bei Pilzen sind in den letzten Jahren mehrfach nachgewiesen worden. Mit diastatischen und invertirenden hat sich Grüss beschäftigt, mit proteolytischen Hjort ein eigen-

1) Chem. Ztg. 1901, S. 91. 2) Pharm. Ztg. 1901, 79.
3) Chem. Ztg. 1901, 706.
4) Beihefte zum botan. Centralbl. 1901, Heft 2.

thümliches Ferment, das die Cellulose von dem Träger der Ligninreaction befreit, hat Czapek aufgefunden. Der Verf. hat versucht, die Fermente nach der von Buchner für die Hefe angewandten Methode auszupressen. Das Mycelium des Hallimasch (Agaricus melleus) und des Hausschwammes (Merulius lacrymans) wurden von ihm gesammelt, wobei er grosse Mühe hatte, eine genügende Menge der Pilze zusammenzubringen. Ausserdem hat er auch die Fruchtträger des grossen Polyporus squamosus, der im Sommer an Laubbäumen auftritt, im nächsten Januar — also längst nach der Reife — vom Baum abgeschnitten und ausgepresst. Das Mycelium aller Pilze wurde erst mit Sand und Kieselguhr zerrieben, mit Wasser zu einem weichen Teig verarbeitet und dann in einem Presstuch eine Stunde lang einem Druck ausgesetzt, der bis auf 400 Atmosphären gesteigert wurde. Der so erhaltene Presssaft besass namentlich beim Hausschwamm ganz den Geruch und Geschmack des frischen Pilzes. In diesen Säften behauptet der Verf. sämmtliche Fermente, die er suchte, aufgefunden zu haben; eines, das die Stärke löst, eines, das die Glykoside spaltet, damit der Zucker für den Pilz verfügbar wird, eines, das Eiweiss und eines, das Cellulose auflöst. Auf die Einzelheiten der Methoden des Nachweises soll hier nicht eingegangen werden. Jedenfalls scheint eine Fehlerquelle vom Verf. wenig gewürdigt zu sein, das ist die Unreinheit des von ihm aus dem Holze zusammengekratzten oder alten Fruchtträgern entnommenen Mycels. Daher sind auch seine Resultate sehr merkwürdig. Das Emulsin, das amygdalinspaltende Ferment, hat er nicht allein im Saft der Pilze, sondern auch im Presssaft des Holzes nachgewiesen, und zwar durch die Bildung von Blausäure, die nach 21 Stunden durch den Holzsaft aus Amygdalin abgespalten war. Auffällig ist es schon, dass die Fruchtkörper der Pilze alle Fermente enthalten sollen, die nur für die vegetativen Hyphen einen Zweck haben, noch sonderbarer aber ist es, dass in den Monate alten Fruchtkörpern von Polyporus squamosus sie noch sämmtlich enthalten sein sollen (nur der sichere Nachweis einer Zytase gelang nicht). Buchner hat im Gegensatz dazu bekanntlich für seine „Zymase" nachgewiesen, dass sie nur aus activer Hefe gewonnen werden kann, aus ruhender aber nicht zu erhalten ist.

Die Existenz eines das Salol spaltenden Fermentes in gewissen Organen und Secreten haben Nobecourt und Merklen[1]) nachgewiesen. Sie haben die Einwirkung der Organe und Secrete des Menschen, Kaninchens und Meerschweinchens auf Salol in vitro untersucht. Die meisten Organe, wie Leber, Milz, Niere, Lunge und Gehirn, und gewisse Secrete, wie Frauen- und Hundemilch, Galle, Pankreassaft, spalten das Salol, und zwar bei einer Temperatur zwischen 21 und 27° C., während bei abnehmender Temperatur und beim Erhitzen auf 60° C. die Wirkung aufhört.

1) Chem. Ztg. 1901, Rep., 64.

Die Alkalinität des Mediums ist nothwendig für die Einwirkung. Nach Hanriot soll das Ferment die Lipase sein.

Ueber die Natur der Enzyme; von Th. Bokorny[1]). Verf. hat das Verhalten der Enzyme und des lebenden Protoplasmas gegen verschiedene Reagentien, sowie die Einwirkung von Licht und höherer Temperatur auf die Enzyme und das Protoplasma untersucht und kommt zu dem Schlusse, dass die Enzyme aus demselben Stoffe bestehen wie das Protoplasma, aus activen oder lebenden Proteïnsubstanzen.

B. Slowtzoff[2]) lieferte *Beiträge zur Kenntniss der pflanzlichen Oxydasen,* einer Reihe von organischen Substanzen, die den Sauerstoff auf andere chemische Verbindungen auch in vitro übertragen können, zumal der Laccase. Letztere wurde zuerst aus dem Harze des Lackbaumes isoliert; dann fand Bourquelot, dass sie in der Pflanzenwelt überhaupt sehr verbreitet ist. Die vom Verf. studirte Laccase wurde aus Kartoffeln und Kohl dargestellt. Die Laccase gehört zu den Fermenten, denn sie verliert ihre Wirkung bei hohen Temperaturen, dieselbe ist ferner proportional der Quadratwurzel ihrer Menge. Zu den günstigsten Bedingungen der Oxydasewirkung gehört schwach alkalische Reaction, wie schon Bourquelot gefunden hat. Die Laccase kann auf Grund ihres Stickstoff- und Schwefelgehaltes und ihrer Reactionen zu den Eiweisskörpern gerechnet werden. Sie wird weder durch schwache Säuren, noch durch peptische oder pankreatische Verdauung zerstört.

Ueber das fettspaltende Ferment des Magens; von Volhard[3]). Bisher nahm man allgemein an, dass die Fette vom Magen nicht verändert werden. Auf dieser Lehre beruht die v. Mehringsche Methode der Prüfung der Resorption im Magen mittelst Bestimmung des Verhältnisses von Zucker zu Fett in einer Eigelbtraubenzuckeremulsion vor und nach dem Aufenthalt im Magen. Verf. fand bei Nachprüfung der Methode, dass eine Zerstörung der Emulsion im Magen stattfindet, dass von dem neutral eingeführten Fett innerhalb 1½—2 Stunden etwa 70 % als Fettsäure im Magen abgespalten wurde. Diese Fettspaltung beruht auf einem bisher unbekannten Fermente der Magenschleimhaut, welches in den Pepsin- und Labpräparaten nicht vorhanden ist. Dieses Ferment lässt sich durch Glycerin aus der abpräparirten, zerhackten Schleimhaut des Schweinemagens extrahiren, und zwar liefert analog dem Pepsin und Lab nur der Fundustheil der Schleimhaut ein wirksames Glycerinextract, der Pylorustheil dagegen nicht. Bacterienbildungen sind dabei nicht im Spiele, wie Versuche mit menschlichen Magensäften, die bacteriendichte Filter passirt hatten, beweisen. Bezüglich des Wirkungsgebietes des Fermentes haben Untersuchungen mit dem Glycerinextract ergeben, dass die fettspaltende Wirkung sich auch auf künstliche Emulsionen erstreckt

1) Pharm. Centralh. 1901, 681. 2) Ztschr. f. physiol. Chem. 1900, 31, 227. 3) Münch. med. Wochenschr. 1901, S. 763.

und weniger von der Natur des Fettes als von seiner Emulgirbarkeit abhängig ist. Im Magen selbst aber wird sich die Fettspaltung auf die natürlichen präformirten Emulsionen beschränken, da die saure Reaction eine Emulgirung des Nahrungsfettes verhindert.

Ueber das proteolytische Ferment der keimenden Samen; von V. Harlay [1]). Verfasser hat angenommen, dass die proteolytischen pflanzlichen Fermente, welche wie das animalische Pepsin die Bildung des grünwerdenden Chromogens hervorzurufen vermögen, in gewissen ausgewachsenen Phanerogamen vorkommen, während die Fermente, welche wie das animalische Trypsin reichlich Tyrosin erzeugen, in gewissen, rasch wachsenden Pflanzen, z. B. in den Pilzen, sich finden. Es müssen demnach die proteolytischen Fermente der keimenden Samen zur letzteren Klasse gehören und reichlich Tyrosin erzeugen. Durch die Untersuchungen des Verfassers hat diese Annahme ihre Bestätigung gefunden. Nachgewiesen ist das tyrosinbildende Ferment in keimenden Linsen und Johannisbrotsamen, enthalten ist es vermuthlich in allen keimenden Samen. Ferner hat Verfasser die Abwesenheit des das grüne Chromogen erzeugenden Fermentes in keimenden Linsen und Johannisbrotsamen nachgewiesen. Der durch Ammonsulfat in dem wässerigen Auszug erzeugte Niederschlag lieferte nämlich beim Behandeln mit Essigsäure keine grüne oder fluorescirende Lösung.

Zur quantitativen Bestimmung der tryptischen und peptischen Enzymwirkung verwenden F. Thomas und W. Weber [2]) an Stelle von Hühnereiweiss, Fibrin oder frischer Magermilch reines Caseïn, um die eiweissverdauende Wirkung des Pepsins, Pankreatins und Papaïns festzustellen. Bei den beiden letzteren Enzymen kann man das Caseïn sowohl in ungelöstem Zustande als grobes Pulver von gleichmässigem Korn, wie auch in schwach alkalischer oder neutraler Lösung verwenden. Man digerirt 0,5 g Pankreatin mit 10 g Caseïn und 250 g Wasser 3 Stunden bei 40°; die in Procenten ausgedrückte Menge verdauten Caseïns giebt die Vergleichszahlen für die tryptische Wirkung. Noch schneller ausführbar und besser stimmende Resultate liefernd ist die Methode mit neutraler Caseïnlösung (Caseïn-Natrium). Zur Lösung von 10 g lufttrocknem Caseïn sind 8 cc $^1/_{10}$-Normal-Natronlauge erforderlich. 250 cc Lösung, enthaltend 5 g Caseïn und die entsprechende Menge Alkali, werden mit 0,1 g Pankreatin eine Stunde lang bei 40° digerirt. Die Ausfällung des unverdauten Caseïns geschieht durch gesättigte Natriumsulfatlösung und verdünnte Schwefelsäure, wobei ein Ueberschuss der letzteren nicht lösend auf die Fällung einwirkt, welche sehr feinkörnig ist und sich gut abfiltriren, auswaschen und trocknen lässt. Diese Methode ist auch auf das neue Präparat Pankreon anwendbar, welches das Trypsin in einer

---

1) Compt. rend. 131, 623. 2) Centralbl. f. Stoffwechsel- u. Verdauungskrankh.; d. Chem. Ztg. 1901, Rep. 267.

in Wasser und Säuren unlöslichen Form enthält, in Alkali aber leicht löslich ist. Bei Papaïn muss man wegen des beträchtlichen Labgehaltes die Caseïnlösung alkalisch machen, weil sonst frühzeitig eine Fällung eintritt. Auch für die Bestimmung der proteolytischen Wirkung des Pepsins eignet sich das Caseïn besser als das Hühnereiweiss, da es möglich ist, die in einer bestimmten Zeit ausgeübte verdauende Wirkung quantitativ festzustellen. Man löst zu diesem Zweck 5 g Caseïn in 250 cc 0,1 %iger Salzsäure in der Wärme und lässt mit 0,25 g Pepsin D. A.-B. eine Stunde lang bei Bruttemperatur stehen. Die Fällung des unverdauten Caseïns geschieht durch gesättigte Natriumsulfatlösung.

Untersuchung einiger käuflicher Diastasepräparate; von Georg Barth[1]). Während beim Einkauf von Pepsin die Bestimmung der Wirksamkeit des Präparates allgemein üblich ist, scheint man auf dem Gebiete der verzuckernden Enzyme eine bestimmte Forderung in dieser Beziehung noch nicht zu stellen. Um zu zeigen, dass eine bestimmte diastatische Kraft auch beim Handel mit verzuckernden Enzymen zweckmässig zu Grunde zu legen ist, hat Verf. 8 Diastase-Präparate verschiedenster Herkunft untersucht. Neben der Bestimmung von Asche und Wasser wurde besonderer Werth auf die Ermittelung des Stickstoffgehaltes gelegt. Ausschlaggebend für die Beurtheilung der Präparate konnte allerdings nur das Fermentativvermögen derselben sein. Die Bestimmung des letzteren erfolgt nach Lintner in nachstehender Weise. In 10 Reagensgläser, die in dem sogenannten Reischauerschen Stern befestigt worden sind, giebt man je 10 cc einer 2 %igen Stärkelösung (hergestellt aus sogenannter löslicher Stärke) und lässt dann 0,1, 0,2, 0,3 bis 1 cc der betreffenden Diastaselösung zufliessen. Nachdem jedes einzelne Röhrchen gut durchgeschüttelt ist, bleiben dieselben eine Stunde bei Zimmertemperatur stehen. Hierauf setzt man zu jedem derselben 5 cc Fehlingsche Lösung, mischt gut durch, bringt das Gestell mit den Röhrchen 10 Minuten lang in ein kochendes Wasserbad, nimmt aus letzterem heraus und lässt den Niederschlag in den Röhrchen gut absetzen. Bei richtig gewählten Concentrationsverhältnissen der Diastaselösung wird dann die Flüssigkeit des mit 1 cc Diastaselösung beschickten Röhrchens gelbbraun erscheinen, während die Lösung des mit 0,1 cc Diastaselösung beschickten Röhrchens noch blau sein wird. Durch vorsichtiges Abgiessen oder Filtriren sowie durch Prüfung des Filtrates mit Essigsäure und Ferrocyankalium ermittelt man dasjenige Röhrchen, dessen Lösung kein oder nur mehr sehr wenig Kupfer enthält. Die günstigsten Concentrationsverhältnisse müssen für jedes Präparat durch einen Vorversuch ermittelt werden. Dieselben schwanken bei guten Diastasen zwischen 0,1 und 0,3 g auf 100 cc Wasser. Nach Lintner ist das Fermentativvermögen einer Diastase = 100, wenn von einer Lösung, enthaltend 0,1 g Diastase in 250 cc Wasser, 0,3 cc aus-

1) Zeitschr. f. angew. Chemie 1901, S. 368.

reichen, in 10 cc einer 2 %igen Stärkelösung soviel Zucker zu erzeugen, um 5 cc Fehlingsche Lösung zu reduciren. Es entsprechen dann 0,3 cc = 0,12 mg Diastase. Die Berechnung des Fermentativvermögens gestaltet sich demnach wie folgt: Enthalten 100 cc einer Lösung 0,1 g Diastase, wovon 0,3 cc zur völligen Reduction der Fehlingschen Lösung erforderlich waren, so ist das Fermentativvermögen 0,3 : 0,12 = 100 : F. $F = \frac{0,12 . 100}{0,3} = 40$. Um gleichzeitig den Einflus festzustellen, welchen ein Zusatz von reducirendem Zucker zu den betreffenden Präparaten auf die Bestimmung des Fermantativvermögens haben kann, wurden je 3 cc der Diastaselösungen mit je 2 cc Fehlingscher Lösung in ein Röhrchen gebracht, und ebenfalls 10 Minuten im kochenden Wasserbade erhitzt. Bei keinem der untersuchten Präparate trat eine sichtbare Reduction der Fehlingschen Lösung ein.

Die Ergebnisse der Untersuchung sind folgende:

	Taka	Witte	Merck	Remy	Defresne	Jeune	Billault	Chaix
Wasser	10,35	10,47	7,75	11,64	10,21	5,17	—	—
Trockensubstanz.	89.65	89,53	92.25	88,36	89,79	94,83	—	—
Asche	33,51	5,64	17,37	2,11	7,30	1,49	—	—
Stickstoff	2,65	13,09	6,77	0,84	5,05	1,02	0,83	0,31
Fermentativvermögen . . .	8,63	27,4	11,5	—	sehr gering	sehr gering	—	—
Dabei in 100 cc g Diastase verwendet	0,255	0,0832	0,1737	—	0,204	0,5088	—	—

Die Präparate 4—8 kommen in Bezug auf ihr Fermentativvermögen überhaupt nicht in Betracht, die übrigen Diastasen besitzen eine kräftige verzuckernde Wirkung.

Zur Kenntuiss des Emulsins; von G. Heut[1]). Verf. hat eine Anzahl von Pilzen und Flechten auf seinen Gehalt an Emulsin oder einem ähnlichen Amygdalin spaltenden Ferment untersucht und hat dasselbe in verschiedenen Pilzen und Flechten feststellen können, welche von Bourquelot und Herissey, die sich bereits früher mit derselben Frage beschäftigten noch nicht untersucht waren. Ein Kohlehydrat, welches von Herissey als Bestandtheil des Emulsins angegeben worden ist, konnte Verf. nicht nachweisen, er schliesst daraus, dass das von Herissey untersuchte Material nicht genügend rein gewesen ist. Auch konnte Verf. bei Farbenreactionen des Emulsins Abweichungen gegenüber den von Guignard gemachten Angaben constatiren.

Ein Ferment, welches Wasserstoffsuperoxyd zersetzt hat O. Loew[2]) in frischen Tabaksblättern gefunden. Dieses Ferment,

1) Archiv d. Pharm. 1901, 581.
2) United St. Agricult. Dep. 1900, No. 3.

welches Verf. *Katalase* nennt, ist nach Ansicht desselben im Pflanzenreiche sehr verbreitet und kommt in einer löslichen und einer unlöslichen Form vor. Das Ferment ist im Stande Hydrochinon zu Chinon zu oxydiren.

Beobachtungen über das Invertin und die Maltase der Hefe veröffentlichte Bokorny[1]) welche zeigen, dass beide Fermente lange nicht so empfindlich sind, wie man gewöhnlich annimmt, ja das Invertin gegen gewisse Einwirkungen sehr widerstandsfähig ist. Verfasser wandte die Fermente in der Hefe selbst an, ohne sie zu isoliren, da dadurch leicht Veränderungen hervorgerufen werden können. Als Reagentien für die Wirksamkeit wendete er für Invertin die Reduction Fehling'scher Lösung durch mit Invertin behandelte Rohrzuckerlösung und für Maltase die Reduction von schwach essigsaurer Kupferacetatlösung durch die mit Maltase behandelte Maltoselösung an. Er behandelte frische Presshefe mit den betreffenden Reagentien und setzte diese Hefe nach dem Auswaschen den Zuckerlösungen zu. Das Invertin ist bei Weitem widerstandsfähiger wie die Maltase, die bezüglich ihrer Tödtungstemperatur, ihrer Vernichtung durch Austrocknen, ihrer grossen Empfindlichkeit gegen Sublimat und Silbernitrat fast an die Empfindlichkeit des Protoplasmas erinnert, während sie gegen Säuren und Alkalien viel weniger empfindlich ist. Aus den Untersuchungen anderer Forscher geht auch hervor, das Maltase aus anderen Pflanzen im Ganzen weniger empfindlich ist. Die Maltase ist auch nicht in allen Hefearten vorhanden, so nicht in Saccharomyces Marxianus, allein findet sie sich in Saccharomyces octospor uswährend sie in anderen Hefen mit Invertin zusammen vorkommt.

O. Emmerling[2]) berichtete über die *synthetische Wirkung der Hefenmaltase.* Vor einigen Jahren hatte C. Hill mitgetheilt, er habe durch Einwirkung von Maltase auf concentrirte Traubenzuckerlösungen Maltose erhalten. Emmerling hat diese Versuche wiederholt und ist zu folgenden Ergebnissen gelangt. Die Hefenmaltase wirkt thatsächlich condensirend auf Glykose, es entsteht Disaccharid, dasselbe ist aber nicht Maltose, sondern die isomere Isomaltose. Daneben entstehen erhebliche Mengen dextrinartiger Körper. Das Enzym verhält sich also hierbei genau so wie Säuren, durch welche bekanntlich nach E. Fischers Versuchen mit Glykose Isomaltose gebidet wird.

Ueber das Nepenthes-Enzym. In einer Sitzung der Linnean Society hielt S. H. Vines[3]) einen Vortrag über das proteolytische Enzym der Nepenthes. Im Organismus der höheren Thiere sind zwei verschiedene proteolytische Enzyme vorhanden: 1. Pepsin, welches vom Magen augesondert wird; 2. Trypsin, welches der Pankreas abscheidet. Die Function des Pepsins besteht in der Umwandlung der complicirter zusammengesetzten Proteïde (Al-

---

1) Chem. Ztg. 1901, S. 502. 2) Ber. d. D. chem. Ges. 1901, 34, 600.
3) Apoth. Ztg. 1901.

bumin, Fibrin etc.) in solche von einfacherer Zusammensetzung (Peptone) durch Hydrolyse, während das Trypsin nicht allein die Proteïde in Peptone überführt, sondern die letzteren noch weiter in nichtproteïdische Körper (Leucin, Tyrosin und dergl.) spaltet. Unter diesen Endproducten der Trypsinverdauung befindet sich ein mit dem Namen Tryptophan bezeichneter Körper, der die Eigenschaft besitzt, mit Chlorwasser eine rothe oder violette Färbung zu geben. Mit Hülfe dieser Reaction lässt sich erkennen, in welcher Weise die Verdauung eines Proteïds erfolgt. Bei seinen Untersuchungen des Enzyms von Nepenthes stellte nun Vines fest, dass dasselbe die Wirkung von Trypsin ausübt, da die Tryptophan-Reaction deutlich eintrat. Die gleiche Beobachtung wurde auch an Säften von anderen Pflanzen gemacht, welche proteolytische Fermente enthalten (Papaïn, Feigen, keimende Bohnen u. a.). Es ist nun höchst wahrscheinlich, dass die proteolytische Verdauung in Pflanzen ausschliesslich tryptischer Natur ist. Das pflanzliche Trypsin besitzt die Eigenthümlichkeit, dass es in saurem Medium wirkt. — Das Nepenthes-Enzym wird als Nepenthin bezeichnet.

Ein aseptisches Pankreaspräparat erhält man durch Schütteln von Pankreatin oder Pankreassaft mit Kochsalzlösung, Filtriren und Zugeben einer concentrirten alkoholischen oder wässerigen Lösung von Salicylsäure, Benzoesäure, Bernsteinsäure oder einer anderen wenig löslichen Säure zum Filtrat. Der entstandene Niederschlag wird abfiltrirt, mit Wasser gewaschen, abgepresst und, falls nöthig, durch Alkohol und Aether gereinigt. Durch Zusatz von Alkali oder einem Alkalisalz zum Niederschlag erhält man ein lösliches Präparat. Nach einem abgeänderten Verfahren wird die Salicylsäure oder die andere Säure durch ein Gemisch ihres Natriumsalzes mit Salzsäure oder einer anderen Säure ersetzt. Engl. Pat. 14413. Chem. Fabr. Rhenania, Aachen [1]).

Aehnliche Beobachtungen bei der Prüfung einiger Handelssorten *Pepsin*, wie sie von G. u. H. Frerichs [2]) mitgetheilt wurden machte auch J. Fromme [3]). Von drei Mustern Pepsin entsprach nur eins den Anforderungen des Arzneibuches, während die anderen kaum $^1/_3$ bis $^1/_2$ der vorgeschriebenen Verdauungskraft besassen.

Pharmakologie der Pepsinpräparate und deren Surrogate; von A. Fischer [4]). Der Verfasser versuchte, die Verdauungskraft der verschiedenen Pepsinsorten und Pepsinsurrogate zu bestimmen und festzustellen, welche Combination des Pepsins am geeignetsten wäre. Die Verdauungskraft wurde nach Stutzer bestimmt mit der Abänderung, dass der Stickstoff nach Kjeldahl ermittelt wurde. Untersucht wurden: 30 Proben der gebräuchlichsten im Handel befindlichen Pepsine, 11 Pepsinweine, 5 Proben des Liquor seri-

1) Chem.-Ztg. 1901, S. 1144.
2) dies. Ber. 1900, 407. 3) Apoth. Ztg. 1901, 342.
4) Dissert. Dorpat 1901; Ztschr. f. Unters. d. Nahrungsm. 1901, 1036.

parus; von Pepsinsurrogaten: 5 Papaïnpräparate und 1 Ingluvinprobe. Ausserdem hat Verfasser das von ihm selbst aus Kalbs- und Schweinsmagen gewonnene Pepsin untersucht. Die Ergebnisse der Untersuchungen sind folgende: Ein besonderer Zusatz von Zucker zum Pepsin vermindert die Verdauungskraft desselben; Glycerinzusatz zu Pepsinpräparaten gewöhnlicher Concentration übt keinen nachtheiligen Einfluss aus. Schon ein Zusatz von 1 % Alkohol zur Verdauungsflüssigkeit hindert die künstliche Verdauung, und bei Zusatz von 10 % Alkohol ist die Verdauungskraft des Pepsins minimal. Die rationellsten Conservirungsmittel des Pepsins sind Stärke, Dextrin und Milchzucker. Bei der Pepsinbereitung geben die Salzsäureauszüge im Allgemeinen bessere Präparate als die Auszüge mit verdünntem Alkohol; die Auszüge müssen schnell getrocknet werden, um der leichten Zersetzung des Pepsins vorzubeugen. Liquor seriparus und Ingluvin sind die am wenigsten rationellen Pepsinsurrogate und zwar das letztere seines hohen Preises wegen, das erstere wegen seiner sehr geringen Verdauungskraft. Auch die Papaïnpräparate sind nicht beständig in ihrer Leistung; sehr wahrscheinlich ist es, dass in denselben zwei proteolytische Fermente zugegen sind.

In einer Arbeit über die Rolle, welche das Eisen in der *Schinoxydase, dem Ferment von Schinus molle,* spielt, kommt J. Sarthou[1]) zu folgenden Schlüssen: Das Eisen spielt in der Schinoxydase dieselbe Rolle wie das Mangan in der Laccase von Bertrand. Es besitzt in seinen Oxydulverbindungen die Fähigkeit, Sauerstoff, welcher der Atmosphäre entnommen wird, auf leicht oxydirbare Körper zu übertragen. In Verbindung mit Kohlenstoff und Wasserstoff äussert es diese Fähigkeit nur in geringem Grade, hingegen sehr deutlich in seinen organischen Verbindungen mit Kohlenstoff und Kohlenstoff mit Stickstoff. Die Menge des zur Wirkung gelangenden Sauerstoffes wechselt mit der Art der Eisenverbindung, in gleicher Weise wechseln die Oxydationserscheinungen, welche von der Menge des Eisens in der betreffenden Verbindung abhängen.

Ueber Seminase. Bourquelot und Herissey[2]) welche schon durch frühere Untersuchungen die Existenz eines Fermentes nachwiesen, welches während der Keimung von Luzernen- und Trigonellasamen auftritt und die in denselben gespeicherten Kohlenhydrate zu Mannose und Galactose hydrolisirt, ergänzen in einer weiteren Mittheilung die früheren Angaben in der Beziehung, dass durch vergleichende Versuche mit Diastase (aus Gerste) und dem neuen Ferment aus Luzerne und Trigonella Foenum graecum die Verschiedenheit beider mit Bestimmtheit bewiesen wird. Der Unterschied zeigt sich in der Einwirkung der beiden Fermente auf Kartoffelstärke und auf das Endosperm von Ceratonia. Durch Diastase wird Stärke schnell, durch das Ferment der Luzerne

---

1) Journ. Pharm. et Chim. 1900, S. 583.
2) Centralbl. f. Bact. etc. 1900, II 406.

langsamer und unvollkommen hydrolisirt, das hornige Endosperm der Ceratonia dagegen wird von der Luzernen-„Seminase“ stark, von der Diastase nur wenig angegriffen. Die Bezeichnung „Seminase“ wurde mit Rücksicht auf den Namen Seminin gewählt, welchen man vorgeschlagen hat für Kohlenhydrate, welche beim Hydrolisiren Mannose und Galactose liefern.

Ueber die Tannase berichtete A. Fernbach[1]). Da man weiss, dass die Umwandlung des Tannins in Gallussäure eine einfache Hydrolyse der Digallussäure ist, so lag der Gedanke nahe, dass die Schimmelpilze, welche bei der Gallussäure-Gährung mitwirken, die Hydrolyse des Tannins mit Hülfe einer besonderen Diastase, der Tannase, ausführen. Dem Verfasser ist es gelungen, diese Tannase zu isoliren; er erhielt sie als graues Pulver. Auch H. Pottevin hat, unabhängig von Fernbach, die Tannase erhalten. Er hat festgestellt, dass dieselbe durch Alkohol fällbar ist und in neutraler oder saurer Lösung reagirt. In der Natur begleitet die Gallussäure überall das Tannin, und die Diastase, welche dieses zu spalten vermag, scheint im Pflanzenreich sehr verbreitet zu sein. Auch in den Sumachblättern wurde sie aufgefunden.

M. V. Harlay[2]) bezeichnet das *proteolytische Enzym der Linsen* für analog dem *Trypsin des Pankreas* und für identisch mit den Enzymen keimender Gerste und den Samen von Ceratonia Siliqua. Vermuthlich geben alle Enzyme keimender Samen dem Trypsin entsprechend Tyrosin, ebenso die proteolytischen Enzyme rasch wachsender Pflanzen, z. B. Pilze, wogegen das Ferment langsam wachsender Phanerogamen, wie animalisches Pepsin bei der Verdauung ein Chromogen giebt, das ein grünes Pigment liefert.

Ueber die Tyrosinase; von C. Gessard[3]). Verfasser hat die Wirkung der nach dem Verfahren von Bourquelot aus Pilzen extrahirten Tyrosinase auf Tyrosin studirt und dabei folgende Resultate erhalten. Die Tyrosinase oxydirt das Tyrosin unter Bildung derselben Rothfärbung, wie sie auch bei der Oxydation durch ein chemisches Agens (Millonsches Reagens) entsteht. Das spätere Auftreten der schwarzen Färbung, sowie die Bildung des schwarzen Niederschlages sind secundäre Erscheinungen, welche auf die Gegenwart von Mineralsubstanzen in der Tyrosinaselösung zurückzuführen sind.

Zymase aus getöteter Hefe. Ed. Buchner[4]) brachte neue Beweise für die Existenz der Zymase. Er stellte Hefepresssaft dar aus Hefezellen, die durch Erhitzen im Vacuumtrockenapparat und durch vielstündiges Erhitzen auf 100—110° im Wasserstoffstrome getötet waren, wie entsprechend erwiesen wurde. Der Presssaft daraus wirkte gärungserregend.

Die heilende Wirkung, welche *Bierhefe* bei gewissen Krankheiten, z. B. Furunculose, Glycosurie, Akne usw. haben soll, wird

---

1) Chem. Ztg. 1901, 39.
2) Compt. rend. T. 131, S. 523.
3) Compt. rend. 130, 1327.
4) Ber. d. D. chem. Ges. 1900, 3307.

von P. Carles[1]) auf Grund ihres Gehaltes an löslichen Enzymen namentlich Zymase, erklärt. Die Hefe bewirkt eine vollständige Verdauung jener kohlehydrat- und stickstoffhaltigen Nahrungsstoffe, welche nur unvollkommen verarbeitet in den Kreislauf eingeführt, die Leber unnöthig beschweren und die Entwicklung gewisser schädlicher Mikroorganismen im Blut begünstigen.

Umwandlung von Kreatin in Kreatinin durch Fermente. Der Umstand, dass das in den Organismus eingeführte Kreatin zum grössten Theil als Kreatinin durch die Nieren ausgeschieden wird, lässt die Vermuthung zu, dass in den Nieren ein Körper vorhanden sein müsse, der diese dehydratisirende Wirkung auf das Kreatin ausübt. Dieser Körper ist zweifellos ein Ferment, wie Er. Gérard[2]) nachgewiesen hat. Derselbe behandelte nämlich Kreatin mit blutleer gemachter, gereinigter Pferdeniere und erhielt jederzeit Kreatinin, wenn die Niere in frischem Zustande angewendet wurde. Dagegen fand eine Umwandlung des Kreatins nicht statt, wenn das Nierenextract vorher zum Kochen erhitzt, also sterilisirt war. Die Art des in Frage kommenden Fermentes konnte mit Sicherheit bisher nicht bestimmt werden.

---

1) Rep. de Pharm. 1901, 337; Chem. Ztg. 1901, Rep. 258.
2) Journ. de Pharm. et de Chim. 1901, No. 8; d. Pharm. Ztg. 1901, 372.

III. Organo-therapeutische und Serum-Präparate.

Ueber Schilddrüsenpräparate; von Paul Antoine[1]). Die zahlreichen Untersuchungen über die Wirkung von Schilddrüsenpräparaten haben bewiesen, dass die verschiedenen Extracte, welche mit Hilfe von Wasser, Alkohol, Glycerin, Salzen, Pepsin usw. hergestellt werden, bezüglich ihrer Wirksamkeit die frischen Drüsen nicht völlig ersetzen können. Der Verfasser hat sich daher bemüht, eine geeignete haltbare Form zur Darreichung von unveränderter Schilddrüse zu finden. Er empfiehlt folgendes Verfahren: Man trocknet die von allen ungehörigen Bestandtheilen befreiten und zerkleinerten Drüsen in einem Vacuum-Exsiccator über Schwefelsäure. Als geeignete Behälter für die zu trocknenden Drüsen sind Petrische Schalen zu empfehlen, in welche man das Drüsenmaterial in dünner Schicht vertheilt. In dem nach Möglichkeit evacuiertem Exsiccator verlieren die Drüsen nach 8 bis 10 Stunden etwa 75% ihres Gewichts. Den Trockenrückstand verarbeitet man dann nach folgender Vorschrift zu Pillen: Getrocknete Schilddrüsen 5,0 (etwa 20,0g frischer Drüse entsprechend), Zucker in Stücken 3,0, Traganth 2,0, gepulverte Holzkohle 4,0, Zuckersaft q. s. Man verreibt die trocknen Drüsen mit dem Zucker unter sorgfältigem Absieben, bringt dann die übrigen Ingredienzien hinzu und formt daraus möglichst rasch 100 Pillen. Diese trocknet man dann im Vacuum-Exsiccator in Petrischen Schalen vollständig aus, überzieht sie endlich mit Tolubalsam, Benzoë, Mastix, Gelatine oder in sonst beliebiger Weise und bewahrt sie in trockenen, wohl verschlossenen Gläsern auf. Sie halten sich unbegrenzt, und ihr Gewicht entspricht ziemlich genau demjenigen der frischen Drüse. Die Pillen hatten in therapeutischer Hinsicht stets den gewünschten Erfolg.

Adrenalin, ein Nebennierenpräparat, welches als Adstringens und Haemostaticum empfohlen wird, stellt man nach Jokichi Takamine[2]) auf folgende Weise dar: Die fein zerkleinerten Nebennieren werden 5 Stunden lang bei 50—80° in angesäuertem

1) L'Union pharm. 1901, S. 241.
2) Amer. Journ. of Pharm. 1901, Nr. 11; d. Pharm. Ztg. 1901, 945.

Wasser unter öfterem Umrühren und Ersatz des verdampfenden Wassers digerirt und darauf das Ganze 1 Stunde lang auf 90—95° erhitzt, um das Eiweiss zu coaguliren. Dabei muss der Einfluss der Luft möglichst abgesperrt werden, da die active Substanz der Nebennieren durch den Luftsauerstoff in ihrer Wirkung beeinflusst wird. Diesen Schutz gewährt schon eine geringe Fettschicht, die man auf der Flüssigkeit schwimmen lässt. Man kann aber auch in einer Kohlensäureatmosphäre arbeiten. Man presst dann die Flüssigkeit ab und behandelt den Rückstand nochmals 4 Stunden in der angegebenen Weise mit schwach essigsaurem Wasser, vereinigt schliesslich die Pressflüssigkeiten und trennt sie in geeigneter Weise von der Fett- oder Oelschicht. Darauf concentrirt man die nunmehr klare Lösung im Vacuum und fällt durch zwei- oder dreimaligen Zusatz eines gleichen Volumens Aethyl- oder Methylalkokols die unwirksamen organischen und anorganischen Bestandtheile. Die Niederschläge werden mit Alkohol ausgewaschen und die Waschflüssigkeit dem Filtrat zugefügt. Letzteres wird dann im Vacuum eingedampft, der Rückstand mit Ammoniak alkalisch gemacht und einige Stunden der Ruhe überlassen. Nach dieser Zeit hat sich das rohe basische Adrenalin in Form gelbbrauner Krystalle ausgeschieden, die man abfiltrirt, mit Wasser wäscht und trocknet. Zur Reinigung dieses Rohproductes wird es in angesäuertem Alkohol gelöst und die Lösung reichlich mit Aether versetzt. Hierdurch werden färbende und andere, fremde Stoffe ausgefällt. Das Filtrat wird dann wieder mit Ammoniak (oder auch mit Natronlauge, jedoch nicht im Ueberschuss) neutralisirt, wonach das Adrenalin in Form weisser Krystalle oder krystallinischen Massen ausfällt. Diese wäscht man schnell mit Wasser, dann mit Alkohol und trocknet. Je nach Bedarf muss dieser Process der Reinigung wiederholt werden. Das so gewonnene Adrenalin bildet eine leichte, weisse, mikrokrystallinische Substanz, deren Kristallform sehr verschieden ausfallen kann. Es schmeckt schwach bitter und reagirt auf Lackmus und Penolphtaleïn schwach alkalisch. Es löst sich schwer in kaltem, leichter in heissem Wasser. Die wässrige Lösung färbt sich an der Luft infolge Zersetzung des Adrenalins sehr bald von roth bis braun. Es löst sich leicht in Säuren und Aetzalkalien, dagegen nicht in Ammoniak und Alkalikarbonaten. Durch Eisenchlorid werden Adrenalinlösungen smaragdgrün gefärbt, durch Jod lebhaft rosa. Ebenso wirken oxydirende Agentien, wie Salpetersäure, Kaliumbichromat usw. Goldchlorid wird durch Adrenalin energisch reducirt. Die wahrscheinlichste empirische Formel für das Präparat lautet $C_{10}H_{15}NO_3$. Seine bekanntesten Salze sind das Hydrochlorid, Sulfat und Benzoat.

Thyreoglobulin. Wie A. Oswald[1]) schon früher gezeigt hat, lassen sich aus der Schilddrüse zwei Eiweisskörper gewinnen, deren einer jodhaltig, der andere jodfrei aber phosphorhaltig ist. Der jodhaltige Körper, das Thyreoglobulin, ist der Träger der Wirk-

1) Ztschr. physiol. Chem. 1901, 32. 121.

samkeit der Schilddrüse. Verf. dehnte nun seine Untersuchungen, die er damals mit der Schilddrüse der Schweine angestellt hatte, auch auf die Thyreoïdea vom Schaf, Rind und Kalb und vom Menschen aus. Er konnte feststellen, dass die aus den Drüsen der verschiedenen Thierspecies und des Menschen erhaltenen Producte die gleichen chemischen und physikalischen Eigenschaften besassen. Das Thyreoglobulin der verschiedenen Säugethiere hat, abgesehen vom Jodgehalt, annähernd die gleiche Zusammensetzung. Der Jodgehalt ist von einer Thiergattung zur anderen verschieden. Auch bei dem Präparate aus der Schilddrüse des Menschen ist der Jodgehalt ein wechselnder.

Herstellung einer Verbindung aus Rindermilz mit Eisen. Zerkleinerte Rindermilz wird mit etwa 10%igem Alkohol ausgelaugt, das Filtrat in eine verdünnte Eisenoxychlorid- oder Eisenchloridlösung gegossen die Mischung mittels verdünnter Natronlauge ausgefällt, der Niederschlag getrocknet und nach Bedarf gepulvert. Das Präparat enthält 25% Eisen, ist unlöslich in verdünnter Salzsäure (d. h. dem Magensaft) und als Albuminat in Alkalien bei Glycerinanwendung (also im alkalischen Darmsaft) löslich. D. R. P. 122492. M. Claasz, Rostock in Mecklb.[1]).

Einer einfachen Methode zur Herstellung sterilen Blutserums bedient sich Schoneboom[2]), der dasselbe ohne künstlichen Druck durch Porcellankerzen filtrirt. Zu diesem Zweck benutzt Schoneboom einen gewöhnlichen Lampencylinder, in welchem sich ein weithalsiges Arzneigläschen befindet. Oben in dem Cylinder wird mit Hülfe eines Korkes eine Filtrirkerze befestigt, welche mit ihrem unteren Ende in das Arzneigläschen hineinragt. Das Ganze wird dann in ein Becherglas gestellt und oben ebenfalls mit einem Becherglase bedeckt. Von diesen Apparaten stellt man sich z. B. 1 Dutzend her. Nachdem sie eine Stunde bei 160° C. im Heissluftsterilisator verweilt haben, lässt man sie darin abkühlen und stellt sie in einem wenig betretenen Zimmer oder im Keller auf. Beim Einfüllen des Serums hat man darauf zu achten, dass die Kerzen nicht ganz voll werden, damit kein unfiltrirtes Serum zwischen dem Kork und dem Bougie durchsickert. Man braucht jetzt nur 2 oder 3 Mal pro Tag Serum nachzugiessen, die Filtration geht sonst ohne Aufsicht ihren Gang. Nachdem alles Serum durchgelaufen ist, nimmt man die Bougies vorsichtig heraus und lässt sie einige Tage in mehrmals gewechseltem Wasser liegen, wodurch sie genügend rein werden. Nach dem Trocknen der Kerzen glüht man sie in einem Muffelofen aus, wonach sie wieder gebrauchsfertig sind. Wenn man die Bougies nach obigen Verfahren behandelt, bleiben sie jahrelang in gutem Zustande. Die Serumfläschchen werden dann mit einem Wattepropfen verschlossen und mit einer kleinen Glaskappe bedeckt. Man kann sich am besten von der absoluten Zuverlässigkeit dieses einfachen Apparates

---

1) Chem.-Ztg. 1901, S. 650.
2) Centralbl. f. Bakt. 1901, 5. Pharm. Ztg. 1901, 985.

überzeugen, wenn man zur Probe verdorbenes oder absichtlich inficirtes Blutserum gebraucht und den Apparat in einem Zimmer aufstellt, wo fortwährend gelaufen und gearbeitet wird. Selbst unter diesen ungünstigen Bedingungen gewinnt man sicher steriles Serum.

Interessante Mittheilungen über die *Darstellung und Werthbestimmung des Diphtherieheilserums* machte J. Schrank[1]).

Experimentelle Untersuchungen über die Beziehung zwischen dem Gehalt an Immunitätseinheiten und dem schützenden und heilenden Werth der Diphtherieheilsera; von Marx[2]). Nach den Untersuchungen des Verf. sind die toxinneutralisirende Kraft eines Diphtherieheilserums, d. h. der Gehalt desselben an Immunisirungs-Einheiten und die immunisierende und heilende Wirkung eines Serums, drei Factoren, die in strengster Beziehung zu einander stehen, und zwar in der Weise, dass der Immunisirungs- und Heileffect eines Serums dem Gehalt an Immunisirungs-Einheiten direct proportional ist. Die Anschauung Roux's, dass der präventive und curative Effect der Diphtherieheilsera noch besonders bestimmt werden muss, besteht also nicht zu Recht. Es ist also demnach gleichgültig, welcher dieser drei Factoren der Werthbestimmung der Diphtherieheilsera zu Grunde gelegt wird.

Darstellung eines Schutz- und Heilmittels gegen Maul- und Klauenseuche. D. R.-P. No. 116622 von Carl Hecker[3]) in Leipzig. Das Verfahren gründet sich auf die Thatsachen, dass das Blut inficirter Thiere vor dem Auftreten der Aphthen (Blasen) übertragbares Contagium der Seuche enthält, dass ferner in dem Blute frisch erkrankter Thiere Toxine der Maul- und Klauenseuche enthalten sind (Toxinblut) und dass die Heftigkeit der Seuche durch Uebertragung auf andere Thiere (Schweine, Schafe) zunimmt (hochvirulenter Aphtheninhalt). Kräftige Rinder werden zuerst mit schwachvirulentem Aphtheninhalt intravenös inficirt. Nach Ueberstehung der Seuche erhalten sie stufenweise ansteigende Dosen Toxinblutes nebst immer höher virulentem Aphtheninhalte, bei der sechsten Einspritzung z. B. 200 cc Toxinblut + 1 cc Schaflymphe. Dabei wird stets das Ende der Reactionsperiode abgewartet. Das diesen Thieren entnommene Blutserum wird dadurch auf seinen Immunisirungswerth geprüft, dass die damit geimpften Kontrolrinder absichtlich inficirt werden. Erkranken diese nicht, so ist das Thier, welches das betreffende Blutserum geliefert hat, zur Immunserumgewinnung geeignet. Das Immunserum wird für sich allein oder in Verbindung mit frischem Aphtheninhalt, der auch durch Erwärmen abgeschwächt sein kann, angewendet. Statt des Aphtheninhaltes kann man auch das Blut solcher Rinder verwenden, welche mit dem Aphtheninhalte von Schafen oder Schweinen geimpft worden sind. Es wird defibrinirt,

---

1) Ztschr. d. allg. Oest. Ap.-Ver. 1901. Pharm. Ztg. 1901, 420.
2) Ztschr. f. Hyg. 1901, XXXVIII, S. 372.
3) Pharm. Ztg. 1901, 100.

mit Glycerin versetzt und in geschlossenen Behältern kühl aufbewahrt.

Schutzserum gegen die Maul- und Klauenseuche. Die Höchster Farbwerke stellen nach Angabe von Löffler ein Serum dar zur Schutzimpfung gegen die Maul- und Klauenseuche. Dasselbe hat sich in der Praxis bei Erkrankung der Schweine und Schafe bewährt. Die Farbwerke haben bei dem vorgesetzten Ministerium die staatliche Prüfung des von ihnen hergestellten Schutzserums beantragt.

Zur künstlichen Darstellung der immunisirenden Substanzen, der sogenannten Nucleasen-Immunproteïdine, geben Emmerich und Loew [1]) ein neues Verfahren an. Nach ihrer Ansicht bestehen die sogenannten Antitoxine aus Verbindungen der von Bacterien erzeugten proteolytischen Enzyme (Nucleasen) mit Körpereiweiss. Da nun die Anhäufung dieser Stoffe im Blute nur bis zu einer gewissen Grenze möglich ist, so ist die Herstellung ausserhalb des Körpers vortheilhafter. Zu diesem Zwecke werden Culturen der Bacterien in eiweissfreien, nur langsame Entwickelung gestattenden Medien angesetzt, durch Berkefeld-Filter keimfrei gemacht und im Vacuumapparate bei 20 bis 36° C. stark eingeengt, durch Dialyse von Salzen und Giften, von diesen auch noch durch längeres Stehen unter Zusatz von Trikresol befreit. Die so erhaltene stark immunisirende Lösung wird mit frisch gelassenem Rinderblute, dem 0,3 % Natriumoxalat und 0,4 % Aetzkali zugesetzt wurden, 6 bis 8 Stunden bei 37° C. digerirt. Dann wird die Lösung durch Eingiessen in die zehnfache Menge absoluten Alkohols gefällt. Das Verfahren ist bei Pyocyanase, welche gegen Milzbrand, Diphtherie und Typhus wirksam ist, und bei Erysipelase durchgeführt worden.

Reinigung immunisirender Flüssigkeiten. Das von den Blutkörpern befreite Serum wird mit einem Stoffe innig vermengt, der in Wasser unlöslich ist, specifisch schwerer ist als dieses und sich leicht in der Flüssigkeit vertheilen lässt, ohne dadurch seinen chemischen und physikalischen Zustand zu verändern. Ein solcher Stoff ist z. P. das Aluminiumhydroxyd. Bei seinem Niederfallen werden alle Unreinigkeiten in der Flüssigkeit niedergerissen und auf dem Boden des Gefässes abgelagert, wodurch eine ziemlich zähe Schicht entsteht, welche gestattet, das darüber gelagerte gereinigte Blutserum abzugiessen. D. R.-P. 151838. Rothlauf-Serum-Gesellschaft, Berlin [2]).

Art der Einwirkung der antileucocytären Sera auf die Coagulation des Blutes von C. Delezenne [3]). Das einige Augenblicke nach der Injection einer passenden Menge antileucocytären Serums gesammelte Blut blieb nicht nur mehrere Tage lang flüssig, sondern besass sogar die Eigenschaft, die Coagulation von normalem Blut zu verhindern, wenn es demselben in gewissem Verhältnis zu-

---

1) Chem.-Ztg. 1901, Rep. 64.
2) Chem.-Ztg. 1901, S. 572.
3) Compt. rend. 130. 1488—90.

gesetzt wurde. Diese Wirkung tritt vor allem hervor, wenn man nicht das ganze Blut, sondern nur die sich rasch abscheidende Plasmaschicht verwendet und zwar genügen 3 oder 4 cc davon, um 8 bis 10 cc Hundeblut für 24 Stunden flüssig zu erhalten. Es geht also hieraus hervor, dass durch die intravenöse Injection von antileucocytärem Serum im Blutplasma eine neue Substanz gebildet wird, welche ausgesprochen anticoagulirende Wirkung besitzt. Andererseits wird, wenn aus dem Versuchsthier die Leber entfernt worden ist, die anticoagulirende Wirkung des antileukocytären Serums aufgehoben und es ist sehr häufig sogar eine Beschleunigung der Coagulation zu beobachten. Man kann demnach annehmen, dass in den Leucocyten 2 einander entgegenwirkende Substanzen enthalten sind, die bei dem Zerfall derselben in Freiheit gesetzt werden. Die eine, welche die Coagulation bewirkt, wird von der Leber zurückgehalten, während die andere im Plasma gelöst bleibt und das Flüssigbleiben des den Adern entnommenen Blutes verursacht.

Tuberculol-Merck wird ausschliesslich in trockener Form in den Handel gebracht, da die Erfahrung gezeigt hat, dass sich das Tuberkulosegift in jeder Lösung schnell abschwächt. Als Maasseinheit dient die Giftmenge, welche genügt, um ein gesundes, 250 g schweres Meerschweinchen innerhalb vier Tagen zu tödten. Diese Tuberkulolmenge wird schlechtweg als „Dosis letalis" (d. l.) bezeichnet. Es ist 1 d. l. = 1 cc der von Dr. Landmann verwendeten Lösung. Mengen von 1 d. l. und weniger sind nicht mehr direct zu wiegen, sie kommen, in Gläschen eingetrocknet, in folgenden Abmessungen zur Ausgabe: 1 d. l.; 0,1 d. l.; 0,01 d. l.; 0,001 d. l.; 0,0001 d. l. Zum Gebrauch füllt man in das Gläschen, welches das Tuberkulol enthält, 1 cc abgekochtes, abgekühltes Wasser und neigt das Gläschen mehrere Male hin und her; darauf saugt man mit der Spritze oder einer entsprechenden Pipette so viel Theilstriche auf, als man verwenden will. Soll der Gesammtinhalt eines Gläschens eingespritzt werden, so verwende man zur Lösung nur 0,2 bis 0,3 cc Wasser. Die zweckmässigste Stelle für Einspritzungen ist die äussere Seite des Oberarmes [1]).

Tuberculoalbuminum (T. A.) soll eine 1%ige Lösung des reinen toxinfreien Heilstoffes der Tuberkelbacillen darstellen und bei dessen Anwendung Heilung auch der schwersten Fälle von Tuberkulose nicht ausgeschlossen sein [2]).

Eine zusammenfassende Abhandlung über *Toxine und Antitoxine* wurde von Ehrlich [3]) veröffentlicht.

Beitrag zur Frage über den Werth des Tetanusantitoxins; von B. Möllers [4]). Während in der Bekämpfung der Diphtherie das Behringsche Heilserum allmählich zur allgemeinen Anerkennung gelangt ist, ist bezüglich des Tetanus die Frage, welcher Werth

1) E. Merck's Bericht über 1900. 2) Pharm. Ztg. 1901, 838.
3) Therapie der Gegenwart 1901. Pharm. Centralh. 1901, 560.
4) Dtsch. med. Wchschr. 1901, S. 814.

dem Antitoxin für die Heilung des Starrkrampfes beizumessen ist, immer noch nicht endgültig entschieden. Auf der einen Seite wird das Tetanusantitoxin als ein wichtiges therapeutisches Mittel sehr gepriesen, und manche Forscher werden nicht müde, immer wieder über durch Heilserum geheilte Tetanusfälle zu berichten. Von anderen dagegen wird dem Tetanusantitoxin jegliche Wirkung bei bereits ausgebrochenen Krankheitserscheinungen abgesprochen. Behring verlangt, dass für die Beurtheilung des Antitoxins nur solche Fälle herangezogen werden, bei welchem die Serumbehandlung nicht später als 30 Stunden nach Erkennung der ersten Tetanussymptone eingeleitet worden ist und bei denen die auf einmal subcutan gegebene Antitoxindosis nicht weniger als 100 Antitoxin-Einheiten betragen hat. Verf. kommt auf Grund von Erfahrungen, die im Institute für Infectionskrankheiten zu Berlin und von anderen Forschern gemacht worden sind, zu der Forderung, dass bei der Behandlung stark verunreinigter Wunden stets Tetanusheilserum als Präventivmittel nach der Operation angewandt werden sollte, wie dieses schon jetzt in verschiedenen chirurgischen Kliniken mit dem günstigsten Erfolg geschieht. Auch beim Erkennen der Tetanussymptome ist es trotz der bisherigen vielfach ungünstigen Resultate der Serumbehandlung Pflicht des Arztes, das Antitoxin sofort in hinreichender Menge anzuwenden, um wenigstens das Gift zu binden, das im Körper noch neu gebildet wird und dessen Wirkung zu der des schon vorhandenen Giftes hinzukommen würde.

Ueber das Staphylotoxin; von Max Neisser und Friedr. Wechsberg[1]). Verff. zeigen, dass die pyogenen Staphylokokken zwei Arten Blutgifte produciren, welche als Toxine im engeren Sinne zu bezeichnen sind. Es gehören damit die Staphylokokken in die Reihe derjenigen Mikroben, welche lösliche Gifte produciren.

Das Gift der Klapperschlange ein Mittel gegen Lepra. de Mouro[2]) theilte mit, dass nach von ihm angestellten Versuchen das Gift der Klapperschlange (Crotalus durissimus) ein Heilmittel gegen Lepra ist. Selbstverständlich muss dasselbe in geeigneten Dosen innerlich oder subcutan angewendet werden; er hofft, seine Heilmethode durch Verbindung des Giftes mit Serum zu vervollkommnen. Das Gift selbst gewinnt er in der Weise, dass dasselbe (am besten vom lebenden Thier) auf Watte aufgefangen wird, indem die Drüsen durch schwaches Drücken möglichst entleert werden. Die Watte wird mit verdünntem Glycerin (1+1) ausgezogen und die Giftwirkung der Glycerinlösung durch geeignete Versuche festgestellt.

Cytotoxine. Als Cytotoxine fasst man jene giftigen Substanzen zusammen, die aus den Organen und Flüssigkeiten des menschlichen und thierischen Körpers gewonnen werden können. Sie sind in den Zellen entstanden, nichtsdestoweniger aber ausge-

---

1) Ztschr. f. Hyg. u. Inftkr. 1901, XXXV. S. 299.
2) D. med. Wchschr. 1901, 45.

sprochene Zellengifte. Eine zusammenfassende Besprechung der Darstellung und Eigenschaften der bis jetzt bekannten Cytotoxine hat E. Metchnikoff[1]) in der Revue generale des sciences veröffentlicht. Nach derselben sind bis jetzt folgende Cytotoxine bekannt: Hepatotoxin. In der Leber enthalten. Macht man in das Peritoneum von Thieren wiederholte Injection einer Hundeleberemulsion, so wird das Blut toxisch und 2 – 4 cc des Serums vermögen einen Hund zu tödten, wobei nur die Leber des Hundes angegriffen wird. Nephrotoxin aus den Nieren. Werden Emulsionen aus der Niere der Kaninchen injicirt, so wird das Serum der Thiere für Kaninchen giftig und bei denselben Albuminurie entwickeln, bis sie schliesslich an Urämie zu Grunde gehen. In ähnlicher Weise wurden Trichotoxin (aus Ephithelhaaren), Hämotoxin (aus defibrinirtem Blute), Leucotoxin (aus den lymphatischen Ganglien), Spermotoxin (aus den Spermatozoïden) und Neurotoxin (aus Nervensubstanz) dargestellt und als giftig befunden. In all diesen Fällen wurde die aus einer Thierart gewonnene Organemulsion einem anderen Thiere injicirt, dessen Serum sich dann als starkes Gift für die ursprüngliche Thierart erwies.

Entgiftung der Toxine durch die Superoxyde, sowie durch thierische und pflanzliche Oxydasen. Die von N. Siebert[2]) angestellten Versuche führten zu folgenden Schlussfolgerungen: 1. Calcium- und Wasserstoffsuperoxyd wirken auf die Toxine der Diphtherie und des Tetanus, sowie auf das Abrin entgiftend. Die gleiche Wirkung haben die thierischen sowie die pflanzlichen Oxydasen auf die zwei ersten Toxine, nicht aber auf das Abrin. 2. Die entgiftende Wirkung der Oxydasen geschieht nicht nur in vitro, sondern auch im Thierkörper selbst bei gleichzeitiger Einspritzung einerseits der Toxine, andererseits der Oxydasen in verschiedene Körperstellen. 3. Die Entgiftung der Toxine durch Oxydasen findet nur dann statt, wenn die letzteren die Guajaktinctur direct bläuen. Extracte, welche nicht mehr auf Guajaktinctur wirken, sind auch ohne Wirkung auf die Toxine.

Ueber die Rolle, welche gewisse Organe einigen Giften gegenüber spielen, geben Versuche von Brouardel[3]) Aufschluss. Das betreffende Organ eines soeben getödteten Thieres wurde in jedem Falle mit einer gleichen Menge Giftlösung verrieben, das Gemisch durch Leinwand filtrirt und die Flüssigkeit Meerschweinchen injicirt. Zum Vergleich wurde einigen Thieren auch giftfreie Organlösung injicirt. Es wurde Strychninsulfat, Morphinchlorhydrat, arsenige Säure und Atropinsulfat verwendet. Die Organe neutralisiren die Gifte, sind wirkungslos oder steigern die Giftwirkung. Niere und Leber machen alle Gifte inactiv, namentlich Strychnin; das Muskelgewebe neutralisirt Strychnin, weniger Morphin und Atropin, die Wirkung arseniger Säure wird vergrössert. Herz-

1) Ztschr. d. Oesterr. Ap.-V. 1901, Nr. 21; d. Pharm. Ztg. 1901, 460.
2) Ztschr. f. phys. Chem. 1901, 32, 575.
3) Chem. Ztg. 1900, Rep. 222.

gewebe hemmt die Wirkung von Strychnin und schwächt die des Morphins. Atropin bleibt unverändert, arsenige Säure wird verstärkt, Lunge wirkt besonders auf Atropin hemmend, schwächer auf Strychnin und Morphin, gar nicht auf Arsenik. Hirngewebe neutralisirt Morphin und Strychnin, bleibt gegen Atropin wirkungslos und erhöht die Giftigkeit des Arseniks bedeutend.

Der Vaccine- und Variolaerreger; von M. Funck[1]). Auf Grund von zwei Jahre hindurch fortgesetzten Untersuchungen ist Verf. zu dem Schluss gekommen, dass die Ursache der Vaccine und der Variola ein und derselbe Mikroorganismus ist, ein Protozoon von grosser Dimension, welches unter dem Mikroscop mit geringer Vergrösserung leicht erkennbar ist. Nach seinen Forschungen ist die Vaccine keine bakterielle Krankheit, sie ist eine Protozoëninfection. Der Erreger „Sporidium vaccinale" lässt sich leicht in allen vaccinalen Pusteln und in den activen Lymphen nachweisen. Die Einverleibung dieser Parasiten in steriler Emulsion erzeugt bei den Thieren alle klassischen Erscheinungen der Vaccine, sie macht die Thiere gegen fernere Inokulirung von Vaccinen widerstandsfähig. Die varioloische Pustel enthält einen Protozoën, der demjenigen der Vaccine morphologisch ähnlich ist. Durch Experiment hat Verf. dargethan, dass Variola und Vaccine zwei gleichartige Affectionen sind, dass die Vaccine nur eine mildere Form der Variola ist, und dass infolgedessen die durch Vaccination begründete antivarioloische Immunität vollständig den allgemeinen Gesetzen der specifischen Immunität unterworfen ist.

---

1) Dtsch. med. Wochschr. 1901, S. 130.

IV. Galenische Präparate.

Allgemeines.

Einen interessanten Vortrag über *veränderliche Arzneimittel des Deutschen Arzneibuches* hielt H. Beckurts[1]) auf der Apothekerversammlung in Hannover auf Grund eingehender von O. Linde ausgeführter Untersuchungen. Letztere erstrecken sich auf Acetum Scillae, Spiritus Formicarum, Mixtura sulfurica acida, Liquor Kalii arsenicosi, Sirupus Ferri jodati, Tinctura Jodi und Aqua amygdalarumamar. Es würde zu weit führen, die Einzelheiten der Untersuchungen hier wiederzugeben. Es sei deshalb auf den Abdruck des Vortrages in der Apothekerzeitung verwiesen.

Eingestellte galenische Präparate nennen Parke, Davis & Co. in Detroit solche galenische Präparate, deren Gehalt an wirksamen Bestandtheilen nicht von der Güte der jeweils verarbeiteten Droge abhängig ist, sondern einen Durchschnittswerth darstellt, wie er nach jahrelanger Untersuchung der verschiedensten Handelssorten ermittelt worden ist. Es soll durch diese Dosirung der Präparate dem Umstand abgeholfen werden, dass selbst pharmakopöegerechte Extracte, Tincturen u. s. w., je nachdem sie die unterste oder die oberste Grenze des zulässigen Gehalts an wirksamen Stoffen aufweisen, hin und wieder noch recht verschiedene therapeutische Wirkungen äussern. Die Herstellung und Einstellung z. B. eines Extractes nach diesem Princip ist sehr einfach. Das Menstrum ist so zu wählen, dass die Droge vollkommen ausgezogen wird und alle wirksamen Bestandtheile in das Extract übergehen. Ist eine Droge mit Normalgehalt nicht vorräthig, so werden von anderen Vorräthen verschiedene Mengen in solchem Verhältniss gemischt, dass der Durchschnittsgehalt der Mischung dem des Normalwerthes entspricht. Das hieraus hergestellte Fluidextract wird dann wiederum auf seinen Gehalt an wirksamer Substanz geprüft und muss 1 cc desselben einem Gramm Droge entsprechen. Die Extraction der Drogen erfogt ausschliesslich auf kaltem Wege, durch sogenannte Reperkolation, ohne jede Anwendung von Wärme. Jegliche Zersetzung durch Temperaturerhöhung ist demnach ausgeschlossen. Bei den starkwirkenden

1) Apoth. Ztg. 1901, 672, 681, 704, 762.

Drogen, wo die chemischen Prüfungsmethoden im Stich lassen, weil die wirksamen Bestandtheile noch nicht genügend charakterisirt sind, wie bei Cannabis Indica, Secale cornutum, Digitalis, Strophanthus, Convallaria majalis, Scilla, Elaterium u. a., muss das Thierexperiment zu Hülfe genommen werden [1]).

Die Anwendung von *Methylalkohol an Stelle von Aethylalkohol zur Darstellung galenischer Präparate* wurde von F. T. Gordon [2]) vorgeschlagen. Der Methylalkohol, welcher im Handel jetzt in sehr reinem Zustande zu haben ist, ist für manche Zwecke ganz brauchbar, so z. B. für äusserlich anzuwendende Arzneimittel oder zu Extracten, bei welchen das Extractionsmittel wieder verdunstet wird. Ein directer Ersatz für den Aethylalkohol in officinellen Präparaten kann der Methylalkohol keinesfalls sein, jedoch dürften Untersuchungen über die Zweckmässigkeit der Anwendung von Methylalkohol ganz am Platze sein. Mit Methylalkohol hergestellte trockne Extracte sind nach Angaben von G. F. Crook den Alkoholextracten in Bezug auf Alkaloïdgehalt vollständig ebenbürtig und zeigten geringeren Gehalt an unwirksamen Beimengungen wie diese.

Der Nachweis von Methylalkohol in pharmaceutischen Präparaten, speciell bei Gegenwart von Aethylalkohol lässt sich nach Versuchen von A. B. Prescott [3]) verhältnissmässig leicht führen, indem man zunächst mit Hülfe von rothglühendem Kupferdraht die Alkohole in Aldehyde verwandelt, darauf den Acetaldehyd durch Wasserstoffsuperoxyd oxydirt (wobei der Formaldehyd gar nicht oder nur sehr wenig angegriffen wird) und schliesslich den Formaldehyd durch die üblichen Reagentien nachweist. Man destillirt zunächst, sofern es nothwendig erscheint, den vorhandenen Alkohol vorsichtig ab, giebt von dem hochgradigen Destillat die etwa 1 cc absolutem Alkohol entsprechende Menge in ein Reagensglas und verdünnt mit 8 cc Wasser. Darauf erhitzt man in dem oberen Theil einer Bunsenflamme einen Knäuel feinen Kupferdrahtes bis zur vollkommenen Rothgluth und taucht ihn sofort eine Secunde lang bis zum Boden des Reagensglases in die Flüssigkeit. Dann zieht man den Draht heraus, taucht ihn in Wasser, macht ihn wieder rothglühend und wiederholt die Procedur, bis der Draht nach dem Eintauchen in die alkoholische Flüssigkeit nicht mehr glänzend wird, sondern an seinem unteren Ende mit Kupferoxyd bedeckt bleibt, d. h. also, bis kein unveränderter Alkohol mehr vorhanden ist. Meist genügen vier bis sechs Eintauchungen. Zu der nunmehr aldehydhaltigen Flüssigkeit giebt man 6 cc 3 %iger Wasserstoffsuperoxydlösung, schüttelt gut um und filtrirt in eine Porcellanschale. Etwa drei Minuten nach Zusatz des Peroxyds fügt man etwa 2 cc Natriumthiosulfatlösung (1 : 10) zu, mischt gut und prüft nunmehr nach Verlauf von wei-

1) Pharm. Ztg. 1901, 986. 2) Amer. Drugg. 1901, No. 4 u. No. 6. Pharm. Ztg. 1901, 274. 3) Pharm. Archives 1901, No. 5; d. Pharm. Ztg. 1901, 618.

teren zwei oder drei Minuten auf Formaldehyd. Prescott bedient sich hierzu einer Phloroglucinlösung aus 1 g Phloroglucin, 20 g Aetznatron und Wasser qu. s. ad 100 cc. Von dieser Lösung giebt man in die Porcellanschaale etwa 3 cc. Tritt hierbei sofort eine lebhaft rothe (nicht purpurfarbene) Färbung auf, so war Methylalkohol vorhanden. War der Aethylalkohol vorher nicht genügend oxydirt, so zeigt sich seine Anwesenheit durch eine orangegelbe Färbung. Etwa noch vorhandenes Wasserstoffsuperoxyd (wenn nicht genügend Thiosulfat zugesetzt war) färbt die Mischung schwach purpurroth. Die charakteristische Methylalkoholreaction tritt sehr schnell ein, verschwindet aber auch bald wieder. Sie gestattet jedoch den sicheren Nachweis von Methylalkohol neben Aethylalkohol, wenn ersterer etwa im Verhältniss 1 : 20 mit letzterem gemischt vorhanden war.

Ueber die Verwendbarkeit der Aloïnreaction zur Auffindung geringer Spuren von Kupfer in Drogen und galenischen Präparaten berichtete A. Beitter[1]). J. Rutherford Hill hat nachgewiesen, dass im Samen von Strychnos Nux vomica Kupfer vorhanden ist, was allerdings hinreichend in der Litteratur bekannt war. Kupfer ist überhaupt in den letzten Jahren in sehr vielen Drogen und Nahrungsmitteln nachgewiesen worden, so dass Tschirch mit Recht sagt: „Kupfer ist fast überall da gefunden worden, wo man danach suchte, grosse Mengen des zu untersuchenden Objectes in Arbeit nahm und die empfindlichsten Reagenzien anwandte.“ Letzterer Punkt spielt in dieser Frage allerdings die Hauptrolle. Die empfindlichsten Reactionen, welche wir heute auf Kupfer zur Verfügung haben, dürften wohl die Guajakreaction und die Aloïnreaction sein. Die letztere, von Klunge entdeckt und von Schaer eingehend studirt und ergänzt, basirt bekanntlich darauf, dass in einer wässerigen, schwach alkoholhaltigen Aloïnlösung, in der Kupfer enthalten ist, bei Zusatz von etwas löslichem Haloïdsalz bezw. von Cyanwasserstoff eine rothviolette Färbung entsteht, die auch bei Gegenwart von ganz geringen Kupfermengen noch eintritt. Verf. hat diese Methode zum Nachweise von Kupfer in einer Reihe Proben von Strychnosamen und Tincturen benutzt. Zur Untersuchung wurden 3 cc Tinctur in einem kleinen Cylinder mit 3 cc einer schwach alkoholhaltigen, 1 %igen Lösung von Barbaloïn (Merck) gemischt, dazu 3 Tropfen einer etwa 10 %igen, wässerigen Rhodankaliumlösung gegeben und der Farbenumschlag auf einem weissen Papier beobachtet. Zum Vergleich wurde auch die Guajakreaction ausgeführt. Es ergab sich, das sämmtliche Strychnossamen Kupfer enthielten. Bei Tinctura Cantharidum und Tinctura Aconiti trat die Aloïnreaction ebenfalls ein, die Guajakreaction nur sehr schwach. Kein Kupfer war nachweisbar in Tinctura Capsici, Arnicae, Gentianae, Opii simplex (verdünnt), Zingiberis, Strophanthi, Colchici, Corticum Aurantiorum, Colocynthidis, Lobeliae inflatae, Scillae, Calami, Digitalis und in Extractum

1) Ber. d. dtsch. pharm. Ges. 1900, 352.

Chinae fluidum (verdünnt). Nach Verfassers Ansicht ist die Aloïnreaction für die Auffindung kleiner Kupfermengen in Tincturen sehr brauchbar. Eine kolorimetrische Bestimmung des Kupfers mit dieser Reaction misslang.

Aquae.

Zur Werthbestimmung von Aqua Amygdalarum amararum hat die französische Pharmakopöecommission, wie Bourquelot[1]) mittheilt, das folgende von Liebig zuerst angegebene und durch Denigès verbesserte Verfahren angenommen: 100 cc des Wassers werden in einem 250 cc-Kolben mit 10 Tropfen Natronlauge, 10 cc Ammoniak und 10 Tropfen (20 %iger) Jodkaliumlösung versetzt. Darauf lässt man vorsichtig tropfenweise $^1/_{10}$-Silbernitratlösung zufliessen, bis dauernde Opalescenz eingetreten ist.

Capsulae.

Darstellung von Oblatenkapseln. D. R.-P. No. 124279 von Johann Schmidt in Nürnberg. Dies Verfahren zur Herstellung von Oblatenkapseln besteht darin, dass aus entsprechend zugeschnittenen Blättern anstatt cylindrischer Hohlkörper solche von viereckigem Querschnitt gerollt, und diese durch Einwärtspressen der den Boden bildenden Ränder an einem Ende geschlossen werden. Die so entstandenen vierkantigen Röhren können nach erfolgter Füllung auch am anderen Ende durch Aufschneiden der Kanten und Umbiegen der hierdurch entstehenden Lappen geschlossen werden[2]).

Herstellung von Dünndarmkapseln. Das Verfahren von Sahli, Gelatinekapseln mittelst Formaldehydlösung zu härten (Glutoïdkapseln), wird nach vorliegendem Verfahren dahin abgeändert, dass die Gelatinekapseln mit einer Allylaldehyd- (Akroleïn-) Lösung behandelt werden. Hierdurch wird die Gelatine ebenfalls in einen in warmem Wasser nicht löslichen Zustand übergeführt. Zur Herstellung solcher Kapseln bringt man dieselben, beliebig gefüllt, je nach der Stärke der Kapselwände in eine 0,5 bis 1 %ige Allylaldehydlösung und lässt sie darin 10 bis 20 Minuten. Alsdann werden die Kapseln bei 30—50° getrocknet, wodurch sie in warmem Wasser und Magensaft fast unlöslich werden, während sie vom Pankreassafte in etwa 2 Stunden verdaut werden. D. R.-P. 124678. C. Fr. Hausmann, St. Gallen.

Emplastra.

Die Vorschrift des D. A. B. IV für *Emplastrum adhaesivum* wurde von verschiedenen Seiten einer Kritik unterzogen. Während K. Dieterich und A. Roos die Vorschrift als gänzlich unbrauch-

1) Journ. de Pharm. et Chim. 1901, XIV, 11. 2) Pharm. Ztg. 1901, 936.

bar bezeichnen, äusserte v. Reiche seine Ansicht dahin, dass es sehr wohl möglich sei, mit kleinen unwesentlichen Aenderungen der Vorschrift ein brauchbares Pflaster herzustellen und dass es hauptsächlich auf die gute Beschaffenheit des Kautschuks ankommt. Troplowitz machte darauf aufmerksam, dass es ein Fehler sei den Kautschuk mit Bleipflaster zu mischen, der Siedepunkt des Benzins müsse sehr niedrig liegen und das Verdampfen desselben im Vacuum vorgenommen werden[1]).

Practische *Aufbewahrungsvorrichtungen für Emplastrum adhaesivum* wurde von K. Stick[2]) empfohlen. Dieselben bestehen aus Kästen oder Büchsen, deren Deckel mit Flanell überzogen ist, welcher öfters mit Alkohol oder Terpentinöl benetzt wird, sodass das Pflaster sich stets in einer Atmosphäre von Terpentinöl- oder Alkoholdämpfen befindet.

Zur Werthbestimmung der *Charta sinapisata* hält es K. Dieterich[3]) für richtiger, zunächst die Menge des Senfmehles zu bestimmen und dann den Gehalt desselben an Senföl. Auf 100 cm^2 des Senfpapiers sollen sich mindesten 1,5 g Senfmehl befinden, welches mindestens 0,8 % Senföl liefern soll. An Stelle der Vorschrift des D. A. B. IV, dass das Senfpapier keinen ranzigen Geruch besitzen soll, ist es nach Dieterich empfehlenswerth, die Menge des vorhandenen Fettes durch Ausziehen mit Petroläther zu bestimmen.

Viscin, ein Präparat, welches zur Darstellung von Pflastern Verwendung findet, wird durch Reinigung des sogenannten Viscum aucuparium verum dargestellt. Letzteres ist ein Vogelleim, der aus den Beeren und der Zweigrinde der Mistel (Viscum album) gewonnen wird. Für pharmaceutische Zwecke kommt hauptsächlich eine syrupdicke Benzinlösung des Viscins in Betracht, woraus alle anderen Präparate hergestellt werden. Die Viscinlösungen zeigen eine vom beigemengten Chlorophyll herrührende grüne Farbe und besitzen intensive Klebekraft. Sie dienen theils als Grundlage für Pflaster, theils auch als Vehikel für die verschiedensten anderen Arzneimittel zur Behandlung von Hautkrankheiten. Die gewöhnliche Viscinpflastergrundmasse besteht aus: 1500 g Solutio Viscini, 100 g Rhizoma Iridis, 400 g Amylum, 280 g Terebinthina veneta und 30 g Dammargummi; die Mischung wird bis zur streichbaren Consistenz eingeengt. Salicylviscinpflaster wird ebenso hergestellt, nur fehlen dann die beiden letzten Stoffe und bekommt die Mischung an Stelle derselben einen Zusatz von 5—10 % Salicylsäure. Ebenso lassen sich auch Pflaster durch Zusatz von 10—20 % Quecksilber (Emplastrum Viscini cum Hydrargyro cinereo) und 2—10 % Jodoformpulver (Emplastrum Viscini cum Jodoformio) herstellen. Traumaticinähnliche Präparate entstehen durch Zusatz von 10 % Chrysarobin, 5 % Pyrogallol

1) Pharm. Ztg. 1901, 112, 121, 141, 233, 276, 303, 322, 339, 807, 837.
2) Wien. klin. Wchschr. 1901, No. 28. 3) Helfenberger Annalen 1900.

oder 5 % Sulfur depuratum zur Viscinlösung. Eine Mischung mit 10 % Zincum oxydatum giebt eine Flüssigkeit von Leinölconsistenz. Auch Theer lässt sich mit Viscinlösung verarbeiten [1]).

Emulsiones.

Darstellung von Leberthranmilch. D. R.-P. No. 121 230 von Alfred Schlüssner auf Nudersdorf bei Wittenberg. Für Kinder, insbesondere rachitische, ist die Ernährung mit Kuhmilch wegen ihres relativ hohen Gehaltes an Estern der flüchtigen Fettsäuren gegenüber der Frauenmilch ungünstig. Durch Ersetzung des Kuhmilchfettes durch Leberthran, ein Fett, welches bekanntlich sehr wenig Ester flüchtiger Fettsäuren enthält, wird ein für solche Kinder besonders geeignetes Nahrungsmittel erhalten. Zur Darstellung desselben wird die Kuhmilch durch Centrifugiren von ihrem Fett befreit und darauf mit Leberthran emulgirt [2]).

Zur Herstellung einer *Leberthran-Emulsion* empfiehlt Pierre Vigier [3]) folgende Vorschrift. In eine Flasche bringt man 140 g Oleum jecoris aselli, 4 Tropfen Oleum amygdalarum amararum aethereum, 40 g Aqua florum aurantii und 60 g Sirupus simplex (oder Glycerin, um eine bessere Haltbarkeit zu erzielen). Ausserdem kocht man zwanzig Minuten lang 5 g Carrageenmoos mit 220 g Wasser, dampft die Colatur davon im Wasserbad auf 160 g ab und mischt sie siedendheiss mit dem Oel-Syrupgemenge. Bis zum Erkalten muss von Zeit zu Zeit kräftig umgeschüttelt werden. Dieser Emulsion können auch 4 g Calciumhypophosphit zugesetzt werden.

Extracta.

Entfettung von Extracten und Tincturen durch Paraffin. Strychnos- und Strophanthussamen, sowie andere Drogen enthalten bekantlich fettes Oel, welches die Consistenz des Extractes bezw. die Klarheit der Tinctur beeinträchtigt, für die Wirksamkeit dieser Präparate aber ohne Bedeutung ist. Bei Strychnosextract und Tinctur wird das fette Oel dadurch ausgeschieden, dass das Arzneibuch die gepulverte Droge mit verdünntem Weingeist ausziehen und die so erhaltene Flüssigkeit mehrere Tage der Ruhe überlässt. Dabei scheidet sich das etwa noch in Lösung gegangene Fett ab und kann abfiltrirt werden. Bei Tinct. Strophanthi wird die Entfernung des fetten Oeles durch Auspressen der Samen vorgeschrieben. Nach practischen Versuchen, welche A. Sieker [4]) bei der Darstellung von Extr. Strychni nach der U. St. Ph. angestellt hat, eignet sich auch das Paraffin recht gut zur Entfettung ölhaltiger, spirituöser Auszüge, was besonders dann von practischer Bedeutung ist, wenn man die Strychnossamen u. s. w.

1) E. Merck's Bericht über 1900. 2) Pharm. Ztg. 1901, 593.
3) L'Union pharm. 1901. 4) Pharm. Review 1901, No. 2; d. Pharm. Ztg. 1901, 184.

durch Percolation mit mehr oder weniger starkem Weingeist extrahirt. In solchem Falle würde man den alkoholischen Auszug durch Abdestilliren des Alkohols einengen, den Rückstand etwas mit Wasser verdünnen und dann etwa 8—10 % (der vorhandenen Flüssigkeit) festes Paraffin zusetzen. Man erhitzt nun unter stetem Agitiren auf 70—80°, lässt dann langsam abkühlen und 24 Stunden stehen. Das erstarrte Paraffin, welches alles Fett und ausserdem Farbstoffe in sich aufgenommen hat, dagegen keine Spur der vorhandenen Alkaloïde, extrahirt man der Sicherheit wegen mit etwas heissem Wasser und fügt die so erhaltene wässrige Lösung der ursprünglich vorhandenen hinzu. Nach Filtration der so erhaltenen Extractlösungen (am besten durch Musselin) dampft man dieselben zu einem trocknen Extracte ein.

Ueber die *Ausbeute bei der Darstellung narkotischer Extracte und den Alkaloïdgehalt derselben* hat Bernh. Bischoff Untersuchungen angestellt, welche ergaben, dass die in der Litteratur gemachten Angaben über die Ausbeute zu hoch sind, Die Forderung des Arzneibuchs für den Alkaloïdgehalt von Extractum Belladonnae und Hyoscyami bezeichnet Bischoff als sehr mässig und hält es für angebracht, dass ausser dem Minimalgehalt auch ein Maximalgehalt vorgeschrieben wird.

Extracta. Das neue Arzneibuch schreibt bei einigen wässerigen Extracten vor, dass bei der Darstellung die eingeengten wässerigen Auszüge durch Weingeist geklärt werden sollen. E. Merck[1]) hält es nun für sehr wahrscheinlich, dass im Handel auch Extracte, welche nach dem D. A B. III hergestellt sind als dem D. A. B. IV entsprechend angeboten werden und empfiehlt zur Erkennung solcher Extracte folgende Prüfungsmethoden: Extractum Cardui benedicti: 2 g Extract löst man in 18 cc Wasser und filtrirt diese Lösung. 10 cc des Filtrates dürfen nach dem Mischen mit 5 cc Weingeist sich nicht sofort trüben. Nach diesem Verfahren geprüft giebt das Cardobenediktenextract des Arzneibuches Ed. III sofort eine reichliche Ausscheidung. Extractum Gentianae: 2 g Extract löst man in 18 cc Wasser und filtrirt, wenn das Extract sich auch klar löst. Es muss zur Prüfung eine absolut klare Lösung vorliegen, da sonst das Resultat zweifelhaft ausfallen kann. 10 cc dieser Lösung mit 5 cc Weingeist gemischt, dürfen innerhalb 10 Minuten nicht die geringste flockige Ausscheidung erkennen lassen. Das Extract des Arzneibuches Ed. III zeigt bei dieser Prüfung eine deutliche flockige Ausscheidung. Extractum Taraxaci: 2 g Extract löst man in 18 cc Wasser und filtrirt diese Lösung vollkommen klar. 10 cc dieser Lösung mit 10 cc Wasser verdünnt dürfen nach dem Mischen mit 20 cc Weingeist innerhalb 15 Minuten höchstens eine minimale Trübung, aber keine flockige Ausscheidung zeigen. Das Löwenzahnextract des Arzneibuches Ed. III zeigt bei dieser Prüfung eine deutliche flockige Ausscheidung.

---

1) E. Merck's Bericht übe- 1900.

Kupfer in pharmaceutischen Extracten; von P. Carles[1]). Der Verfasser hat eine Reihe im Handel befindlicher Extracte auf Kupfer geprüft und in denselben nicht unbeträchtliche Mengen dieses Metalles gefunden. Er konnte z. B. in Extractum Valerianae 0,675 bis 0,8 %, in Extractum Secalis cornuti 0,5 bis 0,6 %, in Extractum Aurant. amar. 0,4 bis 0,45 % Kupfer nachweisen. Ist auch das Kupfer nicht zu den directen Giften zu rechnen, so können doch derartig kupferhaltige Präparate, namentlich wenn sie bei leerem Magen und von Kranken genommen werden, unangenehme Wirkungen hervorrufen. Um bei der Bereitung der Extracte eine Einwirkung derselben auf die kupfernen Gefässe, welche hierbei Verwendung finden, auszuschliessen, schlägt der Verfasser vor, die Innenflächen der Schaalen (Vacuumapparate) mit einem Silberüberzug zu versehen. Das Verzinnen der Gefässe hat wenig Zweck, da das Zinn von den Pflanzensäften etc. rasch angegriffen wird, während ein Silberüberzug sehr dauerhaft ist. Bei den in der Praxis angestellten Versuchen haben sich die versilberten Kupfergefässe durchaus bewährt.

Werthvolle Beiträge zur *Prüfung officineller Extracte* verdanken wir E. Merck[2]). Nach Ansicht des Verf.'s ist die Prüfung der Extracte nach den Vorschriften des D. A. B. IV durchaus nicht so einfach wie es scheinen möchte. Er macht auf die Fehlerquellen aufmerksam, welche zum Theil in den Vorschriften selbst liegen, zum Theil auf die Alkalität des Glases sowie des Wassers, welches längere Zeit in Glasgefässen aufbewahrt wurde, zurückzuführen sind. Ferner macht Verf. auf die leicht möglichen Verfälschungen und den schwierigen wenn nicht unmöglichen Nachweis derselben, aufmerksam. So ist es z. B. leicht möglich, dass ein Extractum Hyoscyami durch einen Zusatz von Extractum Belladonnae, welches fast stets reicher an Alkaloïden ist, auf den richtigen Gehalt zu bringen. Auch ein Zusatz von anderen unschädlichen organischen Basen könnte leicht den richtigen Gehalt an Alkaloïden vortäuschen. Zur *Prüfung von Extractum Belladonnae* schlägt Merck folgendes Verfahren als zweckmässig vor: Man löst 4 g Belladonnaextract in 6 cc Wasser und spült diese Lösung mit 10 cc Wasser in eine Schüttelflasche. Hierauf giebt man 100 cc Aether zu, schüttelt gut durch, fügt 10 cc Natriumcarbonatlösung (1 = 3) zu und schüttelt sofort etwa 5 Minuten lang kräftig durch. Man lässt das Ganze alsdann gut verschlossen etwa 20 Minuten lang stehen und filtrirt hierauf die Aetherschicht durch ein trockenes Filter von 9—10 cm Durchmesser in eine gut gereinigte Flasche oder ein Kölbchen, wobei man durch Bedecken mit einem Uhrglase oder einer Glasplatte ein Verdunsten des Aethers so gut als möglich verhindert. Sollte beim Ausschütteln der Extractlösung sich eine Emulsion gebildet haben, so dass sich der Aether nicht oder nur theilweise abscheidet, so

---

1) Répert. de Pharm. 1901, S. 481.
2) E. Merck's Bericht über 1900.

giebt man nach Ablauf der angegebenen Zeit einige Gramme Traganthpulver in die Mischung und schüttelt so lange, bis sich die wässerige Lösung mit dem Traganth zusammenballt, worauf man nach $^1/_4$ stündigem Stehenlassen die ätherische Lösung leicht und vollständig abgiessen kann. In jedem Falle erhält man gut 75 cc ätherische Lösung, so dass man 3 mal je 25 cc in Untersuchung nehmen kann. Jede dieser 25 cc, entsprechend 1 g Extract, titrirt man für sich, hat also die Möglichkeit, seine Resultate controlliren zu können, ohne von einer neuen Extractausschüttelung abhängig zu sein. Um auch sicher zu sein, dass die zur Titration nöthigen Schüttelflaschen kein Alkali abgeben, macht man mit jeder einen blinden Versuch. Zu diesem Zwecke giebt man in die Schüttelflasche 25 cc Aether, lässt 5 Tropfen Jodeosinlösung und 10 cc $^1/_{100}$-Salzsäure zufliessen, schüttelt gut durch und titrirt mit $^1/_{100}$-Kalilauge auf Blassroth der wässerigen Schicht. Hat man weniger als 10 cc Lauge dazu verbraucht, so spült man die Flasche mit Wasser und wiederholt denselben Versuch noch einmal. Stimmt die verbrauchte Lauge wieder nicht, so lässt man die Flasche ganz weg, weil es jetzt ziemlich erwiesen ist, dass sie Alkali abgiebt, stimmen aber 10 cc Säure und 10 cc Lauge genau aufeinander, so ist die Flasche gebrauchsfähig. In eine solche Flasche giebt man 50 bis 60 cc Wasser, 5 Tropfen Jodeosinlösung und 20 cc Aether, schüttelt und lässt so lange tropfenweise $^1/_{100}$-Salzsäure zufliessen, bis nach erneutem Schütteln die wässerige Schicht gerade farblos geworden ist. Auf diese Art kann man die besondere Bestimmung der Alkalität des Wassers umgehen, da die so erhaltene Mischung auf den neutralen Punkt eingestellt ist. Hierzu giebt man 25 cc der nach oben angegebenen Vorschrift erhaltenen ätherischen Alkaloïdlösung und titrirt mit $^1/_{100}$-Salzsäure. Die bis zur Entfärbung der wässerigen Schicht verbrauchte Anzahl Kubikcentimeter Säure mit 0,289 multiplicirt giebt den Procentsatz des untersuchten Extractes an. Selbstverständlich kann man auch einen kleinen Ueberschuss von $^1/_{100}$ Säure verwenden und mit $^1/_{100}$-Kalilauge auf Rothfärbung der wässerigen Schicht zurücktitriren.

Ferner hat E. Merck[1]) eingehende Versuche angestellt um nachzuweisen, ob bei der Prüfung von Extractum Belladonnae und Hyoscyami das vorhandene Ammoniak und die flüchtigen organischen Basen auf das Resultat von Einfluss sind und wie man die dadurch entstehenden Fehler vermeiden kann. Aus den Versuchen geht hervor, dass durch das von D. A. B. IV vorgeschriebene Eindampfen der ätherischen Alkaloïdlösungen auf die Hälfte das Ammoniak vollständig entfernt wird, dass aber die organischen Basen erst durch Eindampfen zur Trockne entfernt werden können. Die Verwendung von Chloroform ist dabei aber zu vermeiden, und es ist empfehlenswerth, bei allen Alkaloïdbestimmungen des

1) E. Merck's Bericht über 1900.

D. A. B. IV nur reinen Aether zu verwenden. Der vom D. A. B. IV für Extractum Belladonnae und Hyoscyami vorgeschriebenen Gehalt an Alkaloïden ist nach Merck zu hoch gegriffen.

Zur *Prüfung von Extractum Chinae* giebt Merck folgende Vorschrift an: In einem Porcellanschälchen löst man 3 g wässeriges Chinaextract in 10 cc Wasser, giesst die Lösung in eine 250 cc fassende Schüttelflasche und spült mit 10 cc Wasser nach. Zu dieser Mischung giebt man 150 cc Aether, schüttelt gut durch, fügt 10 cc Natriumcarbonatlösung (1 = 3) zu und schüttelt das Ganze sofort mindestens 5 Minuten lang kräftig durch. Dann überlässt man das Gemisch gut verschlossen etwa 20 Minuten der Ruhe. Sollte sich eine Emulsion gebildet haben, was bei diesem Extract häufig vorkommt, so giebt man nach Ablauf genannter Zeit einige Gramme Traganthpulver zu, wie bei Belladonnaextract beschrieben wurde. Die ätherische Alkaloïdlösung giesst man durch ein trockenes Filter und verwendet je 50 cc = 1 g Extract entsprechend zur Einzelbestimmung. Die erhaltene Alkaloïdlösung genügt so für 2 Bestimmungen. In tarierten, 100 cc fassenden Kölbchen destillirt man je 50 cc dieser Lösung ab und trocknet den Rückstand bei 100—110° C. bis zur Gewichtsconstanz. Man erhält nach dem angebenen Verfahren die Alkaloïde fast farblos oder doch nur schwach gelb gefärbt. Würde man, wie das Arzneibuch, Alkohol und Chloroform bei der Ausschüttelung verwenden, so erhält man die Alkaloïde beim Verdunsten des Lösungsmittels meistens so unrein, dass sie zur Wägung nicht geeignet sind, besonders zeigt sich dies beim spirituösen Chinaextract. Hat man so durch Wägen der erhaltenen Alkaloïdrückstände den Gehalt des untersuchten Extractes festgestellt, so kann man die Rückstände titriren. Man löst im Kölbchen in 5—10 cc Weingeist, giebt dann 50 cc Wasser zu, wobei sich ein Theil der Alkaloïde ausscheidet, und lässt nach Zugabe von alkoholischer Haematoxylinlösung so lange $^1/_{10}$-Salzsäure zufliessen, bis die Alkaloïde wieder in Lösung gegangen sind und die rothe Farbe der Lösung über Rothgelb in Reingelb übergegangen ist. Der Farbenumschlag, der weder stabil noch scharf ist, verlangt zur genauen Beurtheilung etwas Uebung. Gegen Ende der Titration ist die Lösung röthlichgelb, und jeder in die Flüssigkeit einfallende Tropfen $^1/_{10}$-Salzsäure bringt an der Einfallstelle eine helle Parthie hervor. Die Beobachtung dieser Erscheinung leistet in zweifelhaften Fällen gute Dienste, denn so lange sie nach erfolgtem Umschwenken auf Zusatz eines Tropfens Säure noch eintritt, ist die Titration nicht beendet. Die Haematoxylinlösung wird im Verhältniss 1 : 100 am besten vorräthig gehalten, da eine frisch bereitete Lösung meist einen blauvioletten statt rothen Farbenumschlag giebt. An Stelle des Hämatoxylins kann man auch den von Riegler beschriebenen Indicator verwenden, welcher durch Condensation von Guajacol mit Diazo-p-Nitranilin gewonnen wird. Die sonst gebräuchlichen Indicatoren sind für die Titration der Chinabasen entweder ganz unbrauchbar oder doch nicht zu empfehlen. Auch das von C.

Kippenberger in erster Linie empfohlene Azolithmin hat keine befriedigenden Resultate geliefert. Hat man in dem oben angegebenen Verhältniss gearbeitet, so braucht man die erhaltene Anzahl von cc $^1/_{10}$-Salzsäure nur mit 3,09 zu multipliciren, um die Procentzahl des untersuchten Extractes an Chinaalkaloïden zu erfahren. Auch das spirituöse Chinaextract kann man nach der angegebenen Methode untersuchen. Da es sich in Wasser nicht löst, so reibt man 3 g davon zu feinem Pulver, reibt mit 10 cc Wasser und etwas Natriumcarbonatlösung an, spült mit weiteren 10 cc in eine 250 cc fassende Schüttelflasche und verfährt dann weiter, wie oben beschrieben.

Zur *Prüfung von Extractum Strychni* empfiehlt Merck folgende Ausführung: In einer Schüttelflasche löst man 0,1 g Brechnussextract in 5 g absolutem Alkohol und 10 g Wasser, giebt 95 g Aether zu, schüttelt gut durch, fügt 10 cc Sodalösung (1 = 3) zu und schüttelt sofort etwa 10 Minuten lang kräftig um. Nachdem das Ganze mindestens eine Viertelstunde lang der Ruhe überlassen war ev. nach Zusatz von Traganthpulver, filtrirt man die ätherische Lösung durch ein trockenes Filter in ein reines Kölbchen und wiegt davon 50 g, entsprechend 0,05 Extract, in eine Schüttelflasche, in welcher sich ein neutrales Gemisch von 50 cc Wasser, 20 cc Aether und 5 Tropfen Jodeosinlösung befindet. Nachdem man noch 20 cc $^1/_{100}$-Salzsäure zugegeben hat, titrirt man in bekannter Weise mit $^1/_{100}$-Kalilauge bis zur Röthung der wässerigen Schicht. Die verbrauchte Anzahl Cubikcentimeter Säure mit 7,29 multiplicirt ergiebt die Procentzahl des untersuchten Extractes an Brechnussalkaloïden. Dabei ist für 1 cc $^1/_{100}$-Salzsäure 0 00364 g Brechnussalkaloïd in Rechnung gebracht, da das mittlere Molekulargewicht aus den Molekulargewichten von Strychnin (334,5) und Brucin (394,54) 364,52 ist. Die von der britischen Pharmakopöe angegebene Methode zur Bestimmung des Strychnins ist so gut wie unbrauchbar. Sie gründet sich auf ein von Dunstan und Short beschriebenes Verfahren, nach welchem man Strychnin und Brucin in schwefelsaurer Lösung als Ferrocyanide quantitativ von einander trennen und dann jedes für sich bestimmen kann.

Zur *Bestimmung der Alkaloïde in narkotischen Extracten* verwendet W. Stoeder[1]) an Stelle des vom D. A.-B. IV vorgeschriebenen Gemisches von Aether und Chloroform reines Chloroform. Im Uebrigen unterscheiden sich die von Stoeder vorgeschlagenen Methoden kaum von denen des D. A.-B. IV. Zur Unterscheidung von Extractum Belladonnae und Extr. Hyoscyami empfiehlt Verf. die Chrysatropareaction welche in folgender Weise ausgeführt wird. Man löst 0,1 g Extract in 2 cc Wasser, schüttelt die Lösung mit 10 cc Aether aus und den Aether dann mit 5 cc Wasser und 2 Tropfen Ammoniak. Extractum Belladonnae liefert dann eine blaue Fluorescenz.

Untersuchungen über die *Werthbestimmungen von Fluidextracten*

1) Pharm. Weekbl. 1901, Nr. 22.

durch Ermittelung des Trockenrückstandes und des specifischen Gewichtes wurden von Bredemann[1]) ausgeführt. Verfasser hat eine Anzahl selbst dargestellter Fluidextracte sowie solcher aus verschiedenen Drogenhäusern bezogener untersucht. Aus den Untersuchungen ergiebt sich, dass die käuflichen Fluidextracte in vielen Fällen minderwerthig sind, ferner, dass die Bestimmung des specifischen Gewichtes allein zur Beurtheilung nicht genügt, sondern dass auch die Bestimmung des Trockenrückstandes erforderlich ist. Verf. giebt für letztere auch eine indirecte Methode an, welche darin besteht, dass man eine gewogene Menge des Extractes eindampft, mit Wasser wieder auffüllt und nun das specifische Gewicht mittelst Pyknometer bestimmt. Aus den vom Verf. angegebenen Tabellen lässt sich dann der Gehalt an Trockensubstanz berechnen.

Extractum Aloës. Die Forderung des neuen Arzneibuches, dass das Aloëextract „fast klar" löslich sei, geht nach Ansicht von Gehe & Co. selbst bei peinlichster Befolgung der gegebenen Vorschrift über die Grenze des Erreichbaren hinaus[2]).

Ueber Extractum Condurango fluidum; von J. Warin[3]). Der Verfasser hat vergleichsweise Condurango-Fluidextract nach Angaben der schweizerischen Pharmakopöe und des Arzneibuches für das Deutsche Reich, sowie auch ohne Glycerinzusatz dargestellt und untersucht. Die Pharmacopoea helvetica schreibt vor, 500 g Condurangorindenpulver (Sieb mit 16 Maschen auf 1 cm) mit einem Gemisch aus 60 g Weingeist, 50 g Glycerin und 130 g Wasser gleichmässig zu durchfeuchten und 2—3 Stunden damit in Berührung zu lassen; dann perkolirt man mit einer Mischung aus 1 Theil Weingeist und 3 Theilen Wasser in üblicher Weise, setzt die zunächst abfliessenden 400 cc beiseite, um sie mit dem Rest des Perkolats (nach dem Abdestilliren des Alkohols und Eindampfen) auf 500 cc zu ergänzen. Zum Erschöpfen waren bei einer Zeitdauer von 8 Tagen 5,6 l des verdünnten Weingeistes erforderlich. Man lässt dann absetzen und filtrirt. Der Verfasser erhielt so eine rothbraune, aromatisch bitter schmeckende Flüssigkeit vom specifischen Gewichte 1,074, die nach dem Eindampfen bei 100° 23,37 % Trockenrückstand hinterliess. Nach Vorschrift der Pharmacopoea helvetica soll das Extract nach dem Eintrocknen bei 100—110° mindestens 16 % Rückstand hinterlassen. Der Verfasser erhielt aus seinem Extract nach 12stündigem Erhitzen auf 110° 22,8 %. Nachdem das Extract 2 Monate lang bei einer Temperatur von 6—8° aufbewahrt war, zeigte es einen geringen Bodensatz, hatte das specifische Gewicht 1,0585 und enthielt 22,257 % Trockenrückstand (bei 100° eingetrocknet). Nach der vom D. A.-B. vorgeschriebenen Methode waren zur vollständigen Erschöpfung von 500 g Condurangorinde 6,4 l Menstruum er-

1) Apoth. Ztg. 1901, 193, 208, 216.
2) Handelsbericht von Gehe & Co. 1901, April.
3) Journ. Pharm. et Chim. 1901, S. 506.

forderlich bei einer Zeitdauer von ebenfalls 8 Tagen. Das gewonnene Extract hatte das specifische Gewicht 1,072 und enthielt 23,20 % Trockenrückstand (bei 100°). Nach 2 Monaten (bei 6 bis 8° aufbewahrt) zeigte es ebenfalls einen geringen Bodensatz; das specifische Gewicht betrug 1,0583, der Trockenrückstand 22,33 %. Der Glycerinzusatz trägt in keiner Weise dazu bei, das Extract klar zu erhalten, er verleiht nur der Flüssigkeit eine grössere Viscosität und mehr das Ansehen eines Extractes zum Unterschiede von der Tinctur. Diese Vortheile sind aber gering gegenüber den Schwierigkeiten, welche das Glycerin der genauen Bestimmung des Trockenrückstandes entgegensetzt. Wie schon von H. Frerichs nachgewiesen wurde, sind bei Gegenwart von Glycerin niemals übereinstimmende Zahlen zu erhalten. Der Verfasser hat dann weiter Extracte ohne Glycerin dargestellt unter Anwendung von Weingeist von 30° und Rindenpulver: Sieb 16 Maschen auf 1 cm und Weingeist von 45° sowie 60° und Rindenpulver: Sieb 26 Maschen auf 1 cm. Im ersteren Falle wurden bei einer Zeitdauer von 9 Tagen 4 l Menstruum verbraucht. Das Extract zeigte das specifische Gewicht 1,0298 und hinterliess bei 100° 15,85 % Trockenrückstand. Nach 2 Monaten betrug das specifische Gewicht 1,0297, der Trockenrückstand 15,83 %. Mit Weingeist von 45° und dem feineren Rindenpulver wurde bei einem Verbrauche von 6 l in 9 Tagen ein Extract vom specifischen Gewicht 1,0122 und mit 17,27 % Trockenrückstand (100°) erhalten. Nach 5 Wochen war das Extract noch vollkommen klar und zeigte bei gleichem Gehalte an Trockenrückstand das specifische Gewicht 1,0121. Die Zahlen für das mit Weingeist von 60° erhaltenen Extract sind aus unten stehender Tabelle ersichtlich. Zur Feststellung des Gehaltes an wirksamen Bestandtheilen im Condurango-Fluidextracte bestimmt der Verfasser die Menge des Harzes und die Menge des durch Gerbsäure in der vom Harz befreiten wässerigen Lösung hervorgerufenen Niederschlages. Zu diesem Behufe mischt man 10 cc Extract mit 40 cc Wasser in einer Porcellanschaale, erhitzt die Mischung zum Sieden, um den Alkohol zu entfernen und das Harz besser abzuscheiden, lässt erkalten, damit das zunächst mit abgeschiedene Condurangin wieder in Lösung geht, sammelt das Harz auf einem gewogenen Filter, wäscht Schaale und Filter mit 100 cc Wasser nach trocknet das Filter mit Inhalt und wägt. Filtrat und Waschwasser versetzt man mit 150 Tropfen Tanninlösung 1 : 25, sammelt den entstandenen Niederschlag auf einem gewogenen Filter, wäscht mit 100 cc nach und wägt. Durch folgende Zusammenstellung lassen sich die Ergebnisse der Untersuchungen des Verfassers leicht erkennen:

(Siehe Tabelle auf folgender Seite.)

Die Menge des Trockenrückstandes und des Harzes und des Tannin-Condurangin-Niederschlages (abgesehen von c) nimmt mit der Stärke des benutzten Weingeistes zu. Im allgemeinen konnte festgestellt werden, dass 1. Condurango-Fluidextract, welches mit Weingeist von 45 % bereitet ist, sich vollkommen klar hält, und

Verfahren	Feinheitsgrad des Pulvers (Maschenzahl auf 1 cm Länge)	Alkoholgehalt des Menstruums	Specif. Gew.		Trockenrückst.		Harz in 1 cc	Gerbsäureniederschlag aus 100 cc
			frisch	nach 2 Mon.	frisch	nach 2 Mon.		
Pharm helv.	16	22,5 %	1,074	1,0585	23,37	23,12	0,22	1,46
D. A.-B.	26	22,5 %	1,072	1,0583	23,52	23,20	0,25	1,80
Verfasser a)	16	30 %	1,0298	1,0297	15,85	15,83	0,38	2,20
„ b)	26	45 %	1,0122	1,0121	17,27	17,27	0,56	3,65
„ c)	26	60 %	1,0122	1,0121	17,86	17,27	1,48	3,28

2. relativ weniger Harz, aber mehr Condurangin enthält als die nach den anderen Methoden dargestellten Präparate. Es empfiehlt sich daher, das Condurango-Fluidextract durch Percolirung mit Weingeist von 45 % ohne Zusatz von Glycerin darzustellen.

Extractum Glaucii fluidum. Das von Marpmann zuerst dargestellte und von verschiedenen Aerzten günstig beurtheilte Extract wird aus Glaucium corniculatum und Glaucium luteum gewonnen. Sein Alkaloïdgehalt (Glaucin und Fumarin) beträgt im Durchschnitt von 25 Analysen des Krautes und der Wurzel beider Arten 0,48 %. Wenn jedoch, wie es zur Darstellung des Extractes geschieht, im Frühjahr vor der Blüthe und im Herbste nach derselben gesammelt wird, so steigert sich der Alkaloïdgehalt auf 0,55 % [1]).

Werthbestimmung von Extractum Granati. a) Aus europäischer Rinde: Der Alkaloïdgehalt in wasserfreiem Extract muss 1,25 bis 1,5 % betragen und wird nach W. Stoeder [2]) wie folgt bestimmt: Auf ein Gemisch von 10 cc Ammoniak mit 25 cc Wasser kommt eine 6 g wasserfreiem Extract entsprechende, fein zerriebene Menge. Dieses Gemisch wird während 3 Stunden öfter durchgeschüttelt und ihm dann 120 cc Chloroform zugesetzt. Nun wird abermals unter häufigem Umschütteln 12 Stunden stehen gelassen. Hierauf lässt man absetzen und untersucht die klar abgeschiedene Mutterlauge, indem man 1 cc davon mit 3 cc Aether schüttelt, den Verdampfungsrückstand davon in 4 Tropfen Wasser löst und diesem Kaliumquecksilberjodidlösung zusetzt. Ist die Mutterlauge frei von Alkaloïden, so filtrirt man 80 cc von der Chloroformlösung (= 4 g Extract) ab in einen Kolben, spült das Filter usw. gut mit Chloroform nach, bis das Abfliessende nicht mehr auf Alkaloïde reagirt, und destillirt zwei Drittel des Chloroforms ab. Den Destillationsrückstand bringt man in einen Scheidetrichter, spült den Kolben zweimal mit je 5 cc Chloroform nach und schüttelt mit 10 cc $^1/_{10}$ Normal-Chlorwasserstoffsäure aus. Die Alkaloïdlösung wird, wie bei der Werthbestimmung der Rinde, abfiltrirt, und die Ausschüttelung mit jedesmal 5 cc Wasser wiederholt, bis die vom Filter ablaufende Flüssigkeit vollkommen alkaloïd-

1) Handelsbericht von Gehe & Co. 1901, April.
2) Pharm. Weekbl. 1901, 21.

und säurefrei ist. Dem gesammelten Filtrat werden 3 Tropfen Haematoxylinlösung zugesetzt und der Säureüberschuss mit 1/10 Normal-Alkali zurücktitrirt. Hierdurch ergiebt sich, dass 3,4 bis 5,1 cc Säure gebunden sind; dieselben entsprechen dem erforderlichen Gehalt. b) Aus indischer Wurzelrinde: Der Alkaloïdgehalt muss in wasserfreiem Extract 4 bis 5 % betragen und wird auf die oben beschriebene Weise bestimmt, nur mit dem Unterschied, dass nur soviel, als 3 g wasserfreiem Extract entsprechen, genommen wird, sodass also die 80 g Chloroformlösung nur 2 g Extract entsprechen. Es sollen 5,5 bis 6,1 cc Säure gebunden werden.

Das von W. Stoeder[1]) angegebene Verfahren zur Bestimmung des Hydrastins im *Extractum Hydrastis fluidum* unterscheidet sich von demjenigen des D. A.-B. IV nur dadurch, dass zum Ausschütteln des Hydrastins abgemessene Mengen mit Wasser gesättigten Aethers verwendet werden und dass von dem Aether dann zur weiteren Bestimmung ebenfalls gemessene Antheile angewandt werden.

Ausscheidungen von *Extractum Hydrastis fluidum* wurden von W. Meine[2]) von neuem untersucht. Die aus 1 kg des Extractes nach 4 Wochen entstandene Ausscheidung besass im getrockneten Zustande ein Gewicht von 17 g und bestand fast zur Hälfte aus Berberin. Hydrastin konnte nur in Spuren nachgewiesen werden. Phytosterin war zu 4,12 % vorhanden.

Zur Darstellung von *Extractum Ratanhiae fluidum* empfiehlt Galvagni[3]) folgende Vorschrift: 1000 g Rad. Ratanhiae conc. werden mit 3000 g eines Gemisches aus gleichen Theilen Wasser und Alkohol von 96 % percolirt, nach 24 Stunden wird mit 1600 g des gleichen Gemisches weiter percolirt und dem Filtrat 100 g Liq. Ammon. caust. zugesetzt. Darauf wird der Alkohol abdestillirt, auf 500 g eingedampft 200 g Wasser, 100 g Glycerin und 200 g Alkohol von 96 % hinzugefügt. Das Extract trübt sich nicht beim Vermischen mit Wasser.

Ergotinum Keller soll nach Mittheilung Keller's sämmtliche wirksame Stoffe des Mutterkorns mit Ausnahme der giftigen Sphacelotoxinsäure enthalten. Das Ergotin Keller ist eine hellbräunliche, in Verdünnung gelbe, neutral reagirende Flüssigkeit, in welcher man das Cornutin mittelst der Keller'schen Reaction sehr deutlich nachzuweisen vermag. Ein Theil Ergotin Keller entspricht genau 4 Theilen Mutterkorn. Das Präparat wird gewöhnlich in Dosen von 0,1 bis 0,5 g in Form subcutaner oder intramusculärer Einspritzungen angewandt, eignet sich aber auch sehr gut zum innerlichen Gebrauch. Als maximale Tagesgabe sind etwa 2 g zu betrachten. Da seine Einspritzung schmerzlos ist, kann es unverdünnt angewandt werden[4]).

---

1) Pharm. Weekbl. 1901, No. 22; Pharm. Ztg. 1901, 541.
2) Apoth. Ztg. 1901, 316. 3) Boll. Chim. Farm. 1901, No. 4.
4) E. Merck's Bericht über 1900.

Die gebräuchlichen Ergotinpräparate wurden durch Mc. Walter einer Kritik unterzogen. Derselbe verwirft die Fluidextracte und hält nur ein trockenes Extract für empfehlenswerth. Weiterhin machte er darauf aufmerksam, dass es vom therapeutischen Standpunkte aus wünschenswerth sei, zwei Ergotinpräparate nebeneinander einzuführen, eines mit specifisch den Uterus zusammenziehender Wirkung und ein anderes, welches zur Behandlung von Blutungen geeignet erscheint. Welches in beiden Fällen das wirksame Princip ist, lässt Verf. unentschieden, doch glaubt er, dass das Cornutin allein hierbei nicht in Frage kommt [1].

Zur Herstellung von Extractum Strychni verwendet F. A. Sicker [2]) statt des Aethers und Benzins zur Entfernung der fetten Oele Paraffin wegen seiner Billigkeit, Brauchbarkeit und Ungefährlichkeit nach folgender Vorschrift: 1000 Th. der gepulverten Droge werden in der üblichen Weise durch Percolation erschöpft, der Alkohol durch Abdestilliren zurückgewonnen und der Rückstand auf 550 Th. eingedampft. Man setzt nun 40 Th. Paraffin hinzu und erhitzt auf 70—80° unter energischem Rühren. Nach langsamem Abkühlen, wobei das Paraffin mit den in ihm enthaltenen Substanzen an die Oberfläche steigt und dort erstarrt, wird es nach 24 Stunden von der Flüssigkeit getrennt und letztere nochmals mit 30 Th. Paraffin in derselben Weise ausgezogen. Die vereinigten Paraffinmassen werden erwärmt und mit 60 Th. essigsäurehaltigen Wassers durchgemischt. Beide Flüssigkeiten werden nun mit einander gemischt, colirt, zur Consistenz eines festen Extractes eingedampft und bei 65° getrocknet, bis dasselbe noch in warmen Zustande brüchig ist.

Die Bestimmung der Glycyrrhicinsäure im Succus Liquiritiae; von Franz Zetsche [3]). Im Arzneibuche III ist für die Prüfung des Succus Liquiritiae die Bestimmung der Feuchtigkeit der wasserunlöslichen Bestandtheile und die mikroskopische Prüfung auf Stärkekörner vorgeschrieben. In der IV. Ausgabe ist hierzu noch die Aschebestimmung gekommen. Der Aschegehalt beträgt bei guten Sorten 5—8%, und zwar steigt er mit der Güte der Waare. Ein Zusatz von Mineralstoffen erhöht ihn, eine Beimengung von Dextrin und Gummi drückt ihn unter die zulässige Grenze herab. Zum Nachweis letzterer Stoffe, hat Verf. versucht, die Polarisation von Succuslösungen heranzuziehen. Er löst zu diesem Zwecke, 2,5 g Succus in Wasser unter Zusatz von Ammoniak, fällt durch tropfenweisen Zusatz von verdünnter Schwefelsäure die Glycyrrhicinsäure, füllt auf 50 cc auf, lässt absetzen und filtrirt. 20—25 cc der Filtrats werden hierauf solange verdünnt, bis die Lösung im 100 mm-Rohr polarisirbar ist. Die Ergebnisse werden mit der Verdünnungszahl multiplicirt und so auf die 5%ige Lösung reducirt. Bei reinen Succusarten wurde im Ventzke-

1) Pharm. Ztg. 1901, 642.
2) Pharm. Review, durch Südd. Apoth. Ztg. 1901, 295.
3) Pharm. Centralh. 1901, 277.

Scheiblerschen Apparat eine Polarisation der 5%igen Lösung von 2-4° beobachtet, bei verfälschten stieg sie auf 7—15°. Der charakteristische Bestandtheil des Succus Liquiritiae ist bekanntlich das glycyrrhicinsaure Ammonium. Zur Bestimmung der Glycyrrhicinsäure hat Hafner[1]) eine Methode angegeben, die im wesentlichen folgendermaassen ausgeführt wird. Der Succus wird unter Zusatz von Schwefelsäure mit Alkohol extrahirt, filtrirt und das Filtrat nach Bindung der Schwefelsäure mit Ammoniak unter Zusatz von Wasser vom Alkohol befreit. Das glycyrrhicinsaure Ammoniumsalz wird mit Schwefelsäure zersetzt, wobei die Säure ausfällt. Die Rohsäure soll so lange mit verdünnter Schwefelsäure gewaschen werden, bis diese farblos abläuft, dann im Vacuum über Schwefelsäure getrocknet und mit Aceton extrahirt werden, bis der letzte Acetonauszug farblos wird. Die Acetonlösung soll auf dem Wasserbade vorsichtig in einem möglichst hohen Becherglase und Zusatz von in Wasser aufgeschlämmtem präcipitirten Barymcarbonat vom Aceton befreit, der Rückstand mit heissem Wasser ausgekocht und auf 500 cc gebracht werden. Durch Bestimmung der Trockensubstanz und des Barytgehaltes dieser Lösung erhält man den Gehalt an Glycyrrhicinsäure. Verunreinigungen sollen ausnahmslos den Barytgehalt verringern. Zu dieser Methode bemerkt Verf. folgendes: Zunächst soll die gefärbte Rohsäure so lange gewaschen werden, bis das Filtrat farblos wird. Dies ist aber nach eingehenden Versuchen nicht möglich, das Filtrat bleibt, wenn es auch im Tropfen farblos aussieht, in grösserer Menge immer gelb. Die Extraction mit Aceton geht glatt von statten, auch scheint dadurch eine Reinigung erzielt zu werden, der Barytgehalt der verunreinigten Lösung stieg aber, entgegen der Bemerkung Hafners, wie Verf. in einem Falle nachweist. Das Kochen der Acetonlösung in einem möglichst hohen Becherglase ist stets mit Verlusten verknüpft, ein gewaltiges Stossen des Gemisches auf dem Wasserbade ist auch bei grösster Vorsicht unvermeidlich. Verfasser schlägt daher vor, in einer flachen Porzellanschaale zu arbeiten und an Stelle von Barymcarbonat Barythydratlösung anzuwenden. Das überschüssige Barythydrat wird nach Entfernung des Acetons und genügender Verdünnung mit Wasser durch Einleiten von Kohlensäure und Filtriren entfernt. Es zeigte sich überdies, dass sowohl bei Anwendung von Carbonat als auch von Hydrat leicht etwas Carbonat in der Lösung bleibt. Es empfiehlt sich daher, vor der Bestimmung der Trockensubstanz und des Barytgehaltes die Lösungen zur Trockne zu bringen und nochmals mit Wasser aufzunehmen. Es stellte sich ferner bei den Versuchen heraus, dass das Barythydrat vor dem Carbonat den Vorzug grösserer Activität hat. Hafner ermittelt den Barytgehalt der Lösung einfach durch Abrauchen mit Schwefelsäure. Nach diesem Verfahren findet man den Barytgehalt stets wesentlich zu hoch. Verf. kocht 100 cc der

1) Vgl. d. Ber. 1899, 505 und 1900, 487.

Lösung unter Zusatz von Salzsäure und fällt mit Schwefelsäure. Der Niederschlag wird abfiltrirt, mit Wasser und Alkohol gewaschen, bis er weiss aussieht, getrocknet und geglüht. Schliesslich fand Verf., dass das glycyrrhicinsaure Baryum nicht immer durch Kochen mit 500 cc Wasser zu lösen ist, man muss mehr Wasser nehmen. Trotzdem kommt Verf. zu dem Schlusse, dass die Hafnersche Methode in Ermangelung einer besseren unter Berücksichtigung der erwähnten Mängel wohl anwendbar ist, dass sie die bisherigen Methoden bei weitem überragt und wenigstens einigermaassen vergleichbare Ergebnisse giebt.

Untersuchungen verschiedener Handelsmarken von *Succus Liquiritiae* wurden von J. Fromme[1]) ausgeführt. Die Untersuchungen erstreckten sich auf Ergiebigkeit und Reinheit sowie auf die Anwesenheit von Kupfer. Die vom D. A. B. IV vorgeschriebene Prüfung, dass die filtrirte Lösung der Asche von 2 g Succus Liquiritiae in 5 cc Salzsäure durch Schwefelwasserstoffwasser nicht verändert werden soll, ist nicht wörtlich zu nehmen, da durch den stets vorhandenen Eisengehalt der Lösung der Asche eine Schwefelabscheidung nach dem Zusatz von Schwefelwasserstoffwasser und dadurch eine Trübung eintreten kann.

Olea.

Die refraktometrische Prüfung des Kampheröls hat F. Liverseege[2]) gezeigt, dass ein Zusatz von 20—21 % Kampher zu Olivenöl und Arachisöl dessen Refraktometerzahl kaum beeinflusst, während dieselbe bei Colzaöl, Sesamöl und Mineralöl merklich vermindert wurde. Folgende Tabelle zeigt die vom Verf. festgestellten Verhältnisse am besten:

Oel	Refractometerzahl bei 25° C.
Olivenöl	62,0
„ mit 5 % Kampher .	62,3
Sesamöl	70,0
„ mit 5 % Kampher .	68,7
Arachisöl	63,3
„ mit 5 % Kampher .	63,0
Colzaöl	68,3
„ mit 5 % Kampher .	67,0
Mineralöl	über 106
„ mit 5 % Kampher .	104,0

Man ersieht hieraus, dass man im officinellen Kampheröl mittelst des Refractometers zwar nicht den Kamphergehalt, wohl aber eine etwaige Unterschiebung minderwerthiger Oele (ausser Arachisöl) ermitteln kann.

Bestimmung des Kamphers im Kampheröl mittelst des Polari-

1) Apoth. Ztg. 1901, 342.
2) Chem. u. Drugg. 1901, N. 1127; d. Pharm. Ztg. 1901, 808.

meters; von Norman, Leonard und Smith[1]). Die Verff. haben schon früher zwei Methoden zur Bestimmung des Kamphers im Kampheröl angegeben: die eine ruht auf der Bestimmung des Gewichtsverlustes nach dem Erhitzen des Oels auf eine bestimmte Temperatur. Das Drehungsvermögen des Kamphers in Lösungen von Alkohol, Benzol und ähnlichen Lösungsmitteln wurde von Landolt und anderen Forschern bestimmt, hingegen ist dasselbe von Kampheröl noch nicht ermittelt worden. Die Verfasser lösten bestimmte Kamphermengen in bestimmten Volumen Olivenöl bei gewöhnlicher Temperatur und stellten das Drehungsvermögen dieser Lösungen in einem Polarisationsapparate von Schmidt und Haensch (Rohrlänge = 20 cm) fest. Es wurden folgende Zahlen gefunden:

Kampher %	Spec. Gew. bei 15°	Drehung im 20cm-Rohr	Drehung im 20 cm-Rohr für 1% Kampher
5,32	0,91902	+ 5° 26	0° 964
11,26	0,92173	+ 11° 35	0° 996
20,66	0,92604	+ 20° 74	0° 998
26,78	0,92911	+ 26° 79	0° 996

Die zuletzt angeführte war eine bei 10° gesättigte Lösung. Wie aus dieser Zusammenstellung ersichtlich, entspricht 1° der Ablenkung annähernd 1% Kampher. Die Ablenkung wird durch die Temperatur kaum beeinflusst. Nach Untersuchungen von Bishop beträgt das Drehungsvermögen von Olivenöl im 20 cm-Rohr etwa + 0° 13, eine Zahl, die für die Bestimmung des Kamphergehaltes im Oel kaum ins Gewicht fällt. Kommen indessen andere Oele zur Verwendung, so würde deren Drehungsvermögen in Betracht zu ziehen sein. Z. B. zeigten zwei Proben von Colzaöl ein Drehungsvermögen von — 0° 16 und — 0° 3, Sesamöl wies eine Ablenkung von + 1° 6 auf, zwei Proben Mineralöle hatten das Drehungsvermögen + 0° 42. In allen Fällen, wo über das zur Herstellung des Kampferöles benutzte Oel kein Zweifel herrscht, wird die optische Bestimmung des Kamphergehaltes exacte Resultate liefern.

Bereitung von sterilem Jodoformöl; von G. F. A. ten Bosch[2]). Verf. bereitet das sterile Jodoformöl durch Zusammenschütteln von Jodoform mit Sublimatlösung (1:1000) unter Zusatz von etwas Oel. Um ein gutes Präparat zu erhalten, darf weder zu viel noch zu wenig Oel zugesetzt werden; im ersten Falle ist die Masse zu flüssig, sodass die überstehende wässerige Flüssigkeit sich nicht ganz abgiessen lässt, im anderen ist sie nicht homogen. In eine braune Flasche von 120 g Inhalt werden 10 g Jodoform und etwa 60 ccm Sublimatlösung gegeben, die Flasche wird geschlossen und die Mischung ab und zu umgeschüttelt. Gleichzeitig wird Oel durch Erhitzung sterilisirt und abgekühlt. Ist das Jodoform mit

1) Ann. Chim. analyt. 2) Pharm. Weekbl. 1901, Nr. 37.

der Sublimatlösung lange genug in Berührung gewesen, so giebt man 3 g des sterilen Oeles zu und schüttelt um, worauf sich das Jodoform mit Oel gemischt zu Boden setzt. Man giesst die überstehende Sublimatlösung ab, wäscht mit sterilisirtem Wasser einigemale nach, wobei man die Flasche ohne Jodoform-Verlust vollständig umkehren kann, und giebt, nachdem man das Wasser möglichst hat abtropfen lassen, 87 g des sterilen Oels zu.

Steriles Jodoformöl lässt sich nach C. G. Baert[1]) mit noch grösserer Sicherheit bezüglich der Sterilität darstellen, wenn man das Jodoform nach der Behandlung mit Sublimatlösung und nachherigem Trocknen in dem erweiterten Raum einer sterilen, mit Kohlensäure gefüllten Pipette eine Stunde lang im Wasserbad erhitzt. Beide Enden der Pipette sind hierbei mit Wattepfropfen zu schliessen. Nach der Sterilisation kann das pulverförmige Jodoform dann vermittelst derselben Pipette in das unterdessen ebenfalls sterilisirte Oel eingetragen werden.

Als zweckmässigeres Verfahren zur Darstellung von *Oleum Hyoscyami* empfiehlt R. Firbas[2]) die Dieterich'sche Vorschrift, nach welcher das Bilsenkraut statt mit reinem Alkohol mit einer Mischung von 750 T. Alkohol und 20 T. Ammoniakflüssigkeit auf 1000 T. des Krautes angefeuchtet wird. Nach 12stündigem Stehen wird dann mit 5000 T. Olivenöl bei höchstens 50—60° digerirt. Ein so hergestelltes Oel enthält das dreifache an Alkaloïden gegenüber einem nach Vorschrift des D. A. B. IV hergestellten Präparate.

Darstellung von Phosphoröl. Zur Vermeidung der Oxydation des Phosphoröles empfiehlt F. Herum[3]) das zu verwendende Oel zunächst auf 105° C. zu erwärmen und dann während des Auflösens des Phosphors auf dem Wasserbade einen Strom von Kohlensäure durch das Oel hindurchzuleiten. Das fertige Oel wird dann in kleine Flaschen eingefüllt, und vor dem Verschliessen wird abermals Kohlensäure hindurchgeleitet.

Zur Phosphorölfrage lieferte Stich[4]) folgenden Beitrag: Als Grenze des Nachweises von Phosphor in Oelen nach Mitscherlich's Methode ergab sich bei dem Vorhandensein von 0,2 mg Phosphor in 100 g Oel noch ein schwaches Leuchten bei der Destillation mit Wasserdämpfen, sobald durch Lüften des Destillationsrohres der Luft Zutritt gewährt wurde. Luft, Licht und Ranzigkeit des Oeles sind von geringem Einfluss auf die Haltbarkeit sehr verdünnter Lösungen, insofern wenigstens die qualitative Reaction nach wochenlangem Aufbewahren noch in gleicher Stärke auftritt. Für die quantitative Bestimmung ist die Oxydation des Dampfdestillates und Bestimmung der gebildeten Phosphorsäure untauglich. Bessere Resultate werden erhalten, wenn die Benzollösung des Oeles mit Acetonsilberlösung gefällt und der Niederschlag oxydirt wird. Beim Stehen von mit Phosphoröl zur Hälfte gefüllten Flaschen

1) Nederl. Tijdschr. v. Pharm. 1901, Septbr.
2) Pharm. Post. 1901, 216.
3) Pharm. Rdsch. 1901, 356.
4) Chem. Ztg. 1901, Rep. 96.

entsteht ein gelber, amorpher Niederschlag, welcher theils aus einer Modification des amorphen Phosphors, theils aus niederen Oxydationsstufen besteht. 1 %ige Lösungen verlieren bei der Aufbewahrung an Gehalt von gelöstem, freiem Phosphor durch Oxydation, Bildung des eben erwähnten gelben Niederschlags, und Verdunstung bei der Auflösung. Letztere kann durch Auflösen in Druckflaschen vermieden werden.

Quantitative Bestimmung von freiem Phosphor in Phosphorölen; von Adolf Fraenkel[1]). Die Bestimmung des freien Phosphors in fetten Oelen geschieht nach Fraenkel am besten auf folgende Weise. Das Oel (etwa 20 g) wird in einem Erlenmeyerkolben mit der dreifacheu Menge Aether verdünnt, mit 8—12 cc einer heissen 10%igen alkoholischen Silbernitratlösung versetzt und umgeschüttelt. Der sofort entstehende schwarze Niederschlag setzt sich meistens rasch zu Boden. Die klare Flüssigkeit giebt man durch ein Asbestfilter, wäscht den Niederschlag im Kolben mit Aether gründlich nach und bringt schliesslich den Niederschlag samt Filter wieder in den Kolben. Alsdann wird der Aether verjagt und in den Kolben 30 cc einer Mischung von Salzsäure, Salpetersäure und Wasser gegeben. Man lässt einige Stunden kalt stehen, erwärmt bis zum Entweichen rothbrauner Dämpfe, filtrirt, versetzt mit Ammoniummolybdat, löst in Ammoniak und fällt schliesslich mit Magnesiamixtur. Man erhält auf diese Weise etwa 90% des angewandten Phosphors.

Durch weitere Untersuchungen ist Verf.[2]) zu folgenden Ergebnissen gekommen: Oelige Phosphorlösungen zeigen bei ihrer Aufbewahrung in nur theilweise gefüllten Flaschen eine continuierliche Abnahme im Phosphorgehalte. Diese Abnahme ist jedenfalls in erster Linie einer allmählich fortschreitenden Oxydation des Phosphors durch den Sauerstoff der Luft zuzuschreiben. Die Schnelligkeit der Oxydation hängt von verschiedenen, zum Theil noch nicht erkannten Einflüssen ab; jedenfalls spielen dabei die Grösse des Querschnitts der Flasche, sowie die Mengen des Oeles und der darüber stehenden Luft eine Rolle. Licht und Ranzidität des Oeles scheinen wenig in Betracht zu kommen. Die nach der üblichen Verschreibweise: Olei Jecoris Aselli 100,0, Phosphori 0,01, bereiteten Phosphorlösungen enthalten im Maximum 8 mg Phosphor in 100 g Oel. Es wurden jedoch aus verschiedenen Apotheken auch Phosphorleberthrane bezogen, in denen der Phosphorgehalt nur 3—5 mg betrug, was voraussichtlich daraus zu erklären ist, dass die zur Herstellung dienenden Stammlösungen schon sehr lange Zeit in Verwendung standen. Während der üblichen Verbrauchszeit von drei Wochen sinkt der Phosphorgehalt um durchschnittlich 3 mg. Bei Phosphorleberthranen mit einem anfänglichen Phosphorgehalte von 7—8 mg konnte nach Verlauf 6—9 Wochen in den in den Flaschen verbliebenen Resten mit der Leuchtprobe durch directes Erhitzen kein Phosphor mehr

1) Pharm. Post 1901, 117. 2) ebenda, 349.

nachgewiesen werden. Bei Phosphorleberthranen mit wesentlich geringerem Phosphoranfangsgehalt (von 4—5 mg) trat bereits nach vierwöchentlicher Aufbewahrung kein Leuchten mehr ein. Um die grossen Differenzen der aus verschiedenen Apotheken stammenden Phosphorleberthrane zu vermeiden, dürfte es wohl empfehlenswerth sein, die Erneuerung der Stammlösungen in Mandelöl nach Ablauf einer gewissen Zeit (etwa 4—6 Wochen) vorzuschreiben.

Zum *Nachweis des Phosphors im Phosphorleberthran* löst Glücksmann[1]) 1 Vol. des Leberthrans in 9 Vol. Aceton und mischt 2 cc der Lösung mit wässriger Silbernitratlösung. Es entsteht eine Trübung und beim Schütteln eine dunkelkaffeebraungefärbte Flüssigkeit, welche sich allmählich wieder klärt und schwarzes Phosphorsilber ausscheidet. Bei Gegenwart von 1 mg Phosphor in 100 g Leberthran erhält man bei dieser Probe noch eine deutliche Gelbfärbung.

Zur *quantitativen Bestimmung des Phosphors* in Phosphorölen destillirt Jolles[2]) denselben mit Wasserdämpfen ab und fängt das Destillat in einer Lösung von Silbernitrat auf. Die etwa nicht absorbirten Dämpfe werden in conc. Salpetersäure aufgefangen. Der Inhalt beider Vorlagen wird dann vereinigt, das Silber mit Salzsäure ausgefällt, das Filtrat eingedampft mit Ammoniak übersättigt und die Phosphorsäure in bekannter Weise mit Magnesiamixtur gefällt und bestimmt.

Pastilli.

Eine Reihe von *Vorschriften zur Darstellung von Arzneitabletten* wurde von Utz[3]) mitgeteilt. An Stelle des von Utz vorgeschlagenen granulirten Milchzuckers empfiehlt Varges[4]) die Anwendung von Rohrzucker mit bestimmtem körnigen Gefüge. Varges empfiehlt ferner pflanzliche Pulver wie Jpecacuanha, Opium, etc. nicht zu scharf zu trocken.

Ueber komprimirte Arzneimittel und ihre Anwendung in der Armee; von V. Massow[5]).

Eine zweckmässige *Suppositorien- und Pastillenpresse* wurde von E. Ostertun[6]) construirt.

Pilulae.

Pilulae Ferri jodati werden nach A. Seigneury[7]) nach folgender Vorschrift hergestellt: Man reibt 40,0 g Jod mit 48,0 g Wasser an, setzt 12,0 g Eisenspähne in kleinen Portionen hinzu und rührt so lange um, bis die Flüssigkeit farblos erscheint. Hierauf wird filtrirt und das Filtrat mit der Hälfte seines Gewichts Gummi arabicum und etwa 2,0 g Eisenpulver vermischt. Weiter setzt man so viel fein gepulvertes Magnesiumcarbonat

1) Wien. med. Pr. 1901, Nr. 3. 2) ebenda, Nr. 2.
3) Apoth. Ztg. 1901, 6. 4) ebenda, 33.
5) Arch. de méd. et de pharm. milit., Apoth. Ztg. 1901, 501.
6) Pharm. Ztg. 1901, 965.
7) Bull. des Sciences pharmacolog. 1901, 261.

hinzu, dass sich aus der so erhaltenen Masse Pillen formen lassen, deren Gehalt aus der Menge des ursprünglich gewonnenen Filtrats leicht berechnet werden kann. Bei Einhaltung der angegebenen Mengenverhältnisse erhält man ungefähr 90,0 g Eisenjodürlösung, die mit 45,0 g Gummi arabicum und etwa 65,0 g Magnesiumcarbonat 200,0 g einer auf Pillen verarbeitbaren Masse liefert. Die daraus hergestellten Pillen sind unbegrenzt haltbar. Man kann auch die Masse unter möglichstem Abschluss der Luft vorräthig halten und im Bedarfsfalle verarbeiten. Sie behält ihre grünliche Farbe und verträgt auch weitere Zusätze, wie Chinin, Opium und dergl.

Blaud'sche Pillen nach dem Deutschen Arzneibuch IV. J. Mindes[1]) weist darauf hin, dass der Zusatz von 4 g Glycerin zur Herstellung der vorgeschriebenen Pillen ein viel zu grosser ist. Die Masse erfordert nicht mehr als 9 Tropfen Glycerin. Würden wirklich 4 g Glycerin zugesetzt, so müsste so viel an Pulvermischung zugesetzt werden, dass 450 Pillen zu 0,25 g sich daraus herstellen liessen. Die nach der Vorschrift des Deutschen Arzneibuche hergestellten Pillen ergaben bei der Prüfung, dass eine Pille mit 10 cc siedendem Wasser 7 Minuten geschüttelt, kaum zur Hälfte zerfiel; erst vollständig nach 4 Minuten langem Kochen. Auf Zusatz von 10 Tropfen verdünnter Salzsäure und nochmaligem Aufkochen entstand keine klare Flüssigkeit. Diese ungünstigen Resultate glaubt Mindes auf die Anwesenheit des Althaeapulvers zurückführen zu müssen. Verf. giebt die Vorschrift einer vorräthig gehaltenen Masse an, aus welcher von dem Magen leicht verdauliche Pillen formirt werden können, wobei er hervorhebt, dass die einzelnen Stoffe in der unten angegebenen Reihenfolge zusammengebracht werden müssen und davor warnt, das Ferrosulfat (wie es oft geschehen soll) mit Kalicarbonat in einer erwärmten Schale zu vermischen und nach vollständigem Aufbrausen die übrigen Bestandtheile hinzuzusetzen, da die Pillen dadurch ganz unbrauchbar werden. Ferrum sulfuricum cryst. 120 g werden in Aqua destillata bulliens 40 g gelöst; dann wird nach und nach unter Umrühren zugefügt, zuerst: Saccharum pulverat 20 g, Kalium carbonicum 60 g, dann Natrium bicarbonicum 60 g. Nachdem bis zur Syrupdicke eingedampft worden ist, setzt man hinzu: Pulvis radicis Liquiritiae 25 g, Pulvis radicis Althaeae 10 g, Pulvis Gummi arabici 20 g, Glycerinum 5 g, 35 g dieser Masse geben 120 Pillen. Die hieraus hergestellten Pillen sollen vom Magen leicht aufgenommen werden.

Zur Darstellung von *Phosphorpillen* für innere Anwendung des Phosphors an Stelle von Phosphoröl empfiehlt Kreps[2]) die Verwendung von Argilla und Glycerin, da er festgestellt hat, dass bei Anwendung von organischer Substanz wie Zucker, Stärke, Gummi etc, erheblich mehr Phosphor oxydirt wird, als bei Anwendung von Argilla.

1) Pharm. Post 1901, 49.
2) Chem. Ztg. 1901, Rep. 90.

Sapones.

Prüfung medicinischer Seifen. Nach eingehender Besprechung der einschlägigen Litteratur und Anführung der gehandhabten Methoden spricht sich K. Rogenhagen[1]) über diesen Gegenstand dahin aus: Die von Gladding vorgeschlagene Bestimmung der Feuchtigkeit in der Seife in kohlensäurefreiem Raume ist dem gewöhnlichen Trocknen vorzuziehen. Zur Bestimmung des Phenols in Seifen ist es besser, die Fettsäuren durch Barythydrat auszuscheiden und in der Lösung das Phenol mit Brom zu titriren. Die gewichtsanalytische Bestimmung des Phenols als Tribromphenol giebt nicht geringe Fehler, welche dadurch bedingt sind, dass letzteres flüchtig ist und sich Tribromphenolbrom bildet. Für die Bestimmung von Sublimat in Seifen sind die Litteraturangaben voller Unzulänglichkeiten. Für die Bewerthung der Desinfectionskraft sowohl reiner Seife, als auch von Sublimat- und Karbolseife darf nicht nur die Bestimmung der Desinfectionsmittel maassgebend sein, sondern es muss auch eine bacteriologische Analyse gemacht werden. Die Lösung reiner, neutraler Seifen hat nur auf die vegetativen Bacterienformen Wirkung, auf resistente Bacterien und Sporen ist sie gleich Null. Ein Gehalt an reinem Alkali erhöht ihre Wirkung, ein Ueberschuss an Fettsäuren verringert sie. Beim Zusatz von Sublimatlösung zu Seifen sinkt die desinficirende Wirkung des Sublimats durch Bildung von fettsaurem Quecksilberoxyd, welches weniger wirksam als Sublimat ist. Auch Karbolseife verliert an Wirkung durch einen Gehalt an freiem Alkali der Kernseife unter Bildung von Phenolnatrium.

Sapo kalinus als Bestandtheil von Sapo superadipitus; von C. de Groot[2]). Verf. empfiehlt zur Herstellung von überfetteten Seifen folgende Vorschrift: Es werden 25 T. 42 %ige Kalilauge mit 65 T. Oel bei gewöhnlicher Temperatur in einer weithalsigen Stöpselflasche tüchtig geschüttelt, bis die Masse steif geworden ist. Nachdem die Mischung einige Tage gestanden hat, ist sie vollkommen neutral, d. h. eine Lösung in 5 T. Wasser wird durch Phenolphtaleïn nicht gefärbt. Die Lösung ist aber etwas opalisirend, was durch einige Tropfen Normalkalilauge oder Spiritus ohne Erwärmung gehoben wird. Die so gebildete Seife hat das Aussehen einer guten Kaliseife, einen eigenartigen frischen Geruch. Eigenthümlich ist das Verhalten gegen Spiritus: während eine concentrirte Lösung (1—5) in allen Verhältnissen sich mit Wasser klar mischt, wird eine dünnere Lösung (1 — 10) bei Zusatz von Wasser sofort trübe. Concentrirtere Lösungen in Spiritus dilutus sind heller; schwächere Lösungen als 1 — 8 sind trübe, werden aber heller durch Zusatz von absolutem Alcohol. Die durch Spiritus aufgehellten wässerigen Lösungen werden durch Zusatz von mehr Spiritus wieder trübe. Mit dieser Seife stellt man durch Zufügung

1) Dissert. Dorpat 1900; d. Chem.-Ztg. 1901, Rep. 5.
2) Niederl. Tijdschr. voor Pharm., Chemie en Toxicol, Januar 1901.

von Sapo medicatus und Fett, oder statt des letzteren von Adeps Lanae die überfettete Seife her. Dieselbe ist fest und wird nicht merklich weicher bei Zusatz von Substanzen wie Resorcin und Ichthyol, die manchen Seifen die feste Consistenz nehmen.

Sirupi.

Um *Sirupe* vor dem Schimmeln zu bewahren hat Gollach[1]) Glasstopfen construirt, welche aus zwei Theilen bestehen und im Innern mit Watte versehen sind, die mit Alkohol getränkt wird. Durch den siebartig durchlöcherten Boden des Stopfens verbreiten sich die Alkoholdämpfe in der Flasche und verhindern die Schimmelbildung.

Zur Haltbarmachung von *Sirupus Ferri jodati* empfiehlt W. Lyon[2]) einen Zusatz von Stärkezucker und zwar 10 % des erforderlichen Zuckersyrups.

Die Dunkelfärbung des Sirupus Ferri jodati, die bei sorgfältiger Darstellung nach Vorschrift des D. A.-B. und zweckentsprechender Aufbewahrung desselben kaum zu befürchten ist, rührt nach Untersuchungen von F. W. Haussmann[3]) nicht nur von einer etwaigen Ausscheidung von Jod her, sondern von einer dem Eisenjodür ganz speciell eigenthümlichen Einwirkung auf Zuckerlösungen. Hierdurch soll es sich auch erklären lassen, dass Zusätze, welche geeignet erscheinen, in Freiheit gesetztes Jod zu binden bezw. in farblose Verbindungen überzuführen, doch nicht in allen Fällen ein weiteres Nachdunkeln des Saftes verhindern können.

Infusum Sennae compositum. A. Richter[4]) findet, dass die Vorschrift des D. A.-B. IV zur Herstellung dieses Präparates dem Defectar gegen früher wesentliche Vortheile bietet. Er behauptet, dass der Zusatz von Alkali nicht allein eine grössere Haltbarkeit bedingt, sondern auch das Infusum sehr schön klärt. Diese Klärung, vermuthet er, beruht auf einer theilweisen Verseifung der durch das Infundiren in den Auszug gelangten minimalen Mengen fetten Oeles oder Harzes, die in den Sennesblättern enthalten waren. Diesem Umstande soll neben der Anwendung von Spiritus die Klarheit des Infusum zu verdanken sein. Ausserdem weist Richter daraufhin, dass in vielen Preislisten das Infusum Sennae compositum triplex als trockenes Präparat aufgeführt wird. In Wirklichkeit aber muss ein vorschriftsmässig eingedickter, zusammengesetzter Sennesaufguss die Concentration eines dicken Extractes haben; dieses ist leicht und bequem in entsprechenden Verhältniss in Wasser zu lösen. Aber ein trockenes Extract lässt sich nach der jetzigen Vorschrift in dreifach concentrirter Form nimmermehr herstellen, wenigstens nicht so, dass von dem einfachen Präparat nachher gesagt werden kann, dass es dem D. A.-B. IV entspräche.

---

1) Pharm. Ztg. 1901, 287. 2) Pharm. Journ. 1900, Nr. 1592.
3) Amer. Journ. of Pharm. 1901, 1. 4) Pharm. Ztg. 1901, 510.

Spiritus.

Zur Bestimmung des Kamphers im Kampherspiritus empfiehlt O. Schmatolla[1]) folgendes einfaches Verfahren: 10,0 Kampferspiritus werden am besten in einer 50 cc fassenden Bürette mit 0,1 cc Theilung mit 30—35 cc einer gesättigten Kochsalzlösung durchgeschüttelt. Nachdem der Kampher sich an der Oberfläche möglichst angesammelt hat, lässt man genau 1 cc Benzinum Petrolei auf die Kampherschicht auffliessen und löst unter sehr geringer Bewegung der aufrecht stehenden gut verkorkten Bürette den Kampher im Benzin. Nach einigen Minuten der Ruhe kann der Kamphergehalt aus der über der Salzlösung stehenden Benzinkampherlösung berechnet werden. 1,02 cc, entsprechend einem spec. Gewicht von 0,98, zeigen 1 g Kampher an, nachdem man die Benzinmenge in Abzug gebracht hat. Die concentrirte Kochsalzlösung verdrängt den Kampfer aus dem Spiritus vollständig, wenn sie in dem obigen Verhältniss angewendet wird. Etwas Kochsalz fällt bei der Schüttelung aus. Um nicht zu voluminöse Ausscheidungen zu erhalten, kann man die Kochsalzlösung etwas warm anwenden; jedoch darf die Ueberschichtung mit Benzin erst nach völligem Erkalten erfolgen. Es ist ferner zu beachten, dass die Bürette möglichst voll ist, soweit als es ihre Cubikcentimeter-Einteilung nur zulässt, um vom Benzin möglichst wenig durch Verdunstung oder Adhäsion an der Glaswandung zu verlieren; man kann dies durch einen entsprechenden vorherigen Mehrzusatz der Kochsalzlöung bewirken. Besondere Aufmerksamkeit erfordert das Ablesen der Kampherlösung. Während die Scheidung zwischen dieser und der Kochsalzlösung sehr scharf und absolut eben ist, bildet die Oberfläche einen concaven Meniskus. Diese Ungleichheit lässt ein einfaches Ablesen nach der unteren Fläche oder nach dem oberen Rande dieses nicht zu, man muss es also dadurch auszugleichen suchen, dass man je nach der Breite der Bürette $^1/_3$—$^1/_2$ der Höhe des Meniscus zum unteren Meniscus addirt, etwa 0,05—0,075 cc.

Auf eine *Verfälschung von Spiritus Camphoratus* machte O. Schmatolla[2]) aufmerksam. Die Verfälschung besteht entweder in der Verwendung eines ganz rohen, mit Kampheröl verunreinigten Kampher oder in einem Zusatz irgend eines flüchtigen, in verdünntem Alkohol löslichen Oeles. Diese Verfälschung lässt sich daran erkennen, dass das Filtrat des mit Wasser bis zur Ausscheidung des Kamphers versetzten Spiritus trübe ist, während reiner Kampherspiritus ein klares Filtrat liefert.

Zur Bestimmung des freien Alkalis und des Seifengehaltes im *Spiritus saponatus* wurde von O. Schmatolla[3]) folgende Methode vorgeschlagen: 10 cc Seifenspiritus werden mit einer genügenden Menge gesättigter reiner Kochsalzlösung 2—3 Mal erwärmt, die Seife durch ein Leinwandläppchen abgepresst und die vereinigten Koch-

1) Apoth. Ztg. 1901, 290. 2) ebenda, 371.
3) Pharm. Ztg. 1901, 694.

salzlösungen blank filtrirt. Im Filtrat kann jetzt mit $^{1}/_{10}$Normal-Salzsäure und am bequemsten mit Methylorange als Indicator das freie Alkali bestimmt werden. Anstatt Methylorange kann auch Phenolphtaleïn treten, indem man die Lösung etwas verdünnt und gegen Ende der Sättigung im Sieden hält. — Es dürfen höchstens 3 cc $^{1}/_{10}$-Normal-Salzsäure zur Sättigung erforderlich sein. — Zur Bestimmung des Seifengehaltes werden weitere 10 cc Seifenspiritus mit 1—2 Tropfen Methylorange (1:500) versetzt und namentlich gegen Ende langsam mit $^{1}/_{10}$Normal-Salzsäure bis zur dauernd bleibenden Röthung titrirt. Die Rosafarbe hebt sich in der reinweissen milchigen Flüssigkeit sehr scharf ab. Bei richtigem Seifengehalt müssen 28,5—29 cc $^{1}/_{10}$-Normal-Salzsäure verbraucht werden. — Die ausgeschiedenen Oelsäuren können dann einen Anhalt für die Reinheit der Seife geben.

Ueber die bacterientödtende Wirkung des Alkohols und des Spiritus saponatus; von R. Weil[1]).

Ueber die bacterientötende Wirkung des Alkohols und des Spiritus saponatus; von M. Barsickow[2]).

Tincturae.

Vergleichende Untersuchungen über den *Gehalt einiger officineller Tincturen an Trockenrückstand* wurden von H. Frerichs[3]) ausgeführt. Die Untersuchung erstreckten sich auf käufliche Tincturen, auf solche, die nach Vorschrift des Arzneibuches, und solche, welche durch Percolation selbst dargestellt wurden. Es stellte sich dabei heraus, dass käufliche Tincturen in manchen Fällen minderwerthig waren und dass das Percolationsverfahren den Vorschriften des D. A.-B. IV entschieden vorzuziehen ist.

Beiträge zur Prüfung und Werthbestimmung homöopathischer Urtincturen lieferte J. Katz[4]). Die Untersuchungen des Verf. erstrecken sich auf folgende vierzehn Tincturen, welche nach dem Percolationsverfahren hergestellt wurden. Angostura, Asarum, Berberis, Capsicum, Colchicum, Crocus, Granatum, Ledum, Ratanhia, Sabadilla, Sarsaparilla, Senega, Tabacum und Valeriana. Die Ergebnisse der Werthbestimmung der verschiedenen Tincturen sind tabellarisch zusammengestellt. Für einzelne der Tincturen sind besondere Methoden zur Werthbestimmung angegeben.

Die *Percolation leicht zusammenbackender Drogen zur Darstellung von Tincturen* lässt sich nach J. Jarolim[5]) am einfachsten in der Weise ausführen, dass man das Pulver, z. B. Opium, im Percolator schichtweise mit gereinigter Holzcharpie mischt. Die Reinigung der Holzcharpie geschieht durch Auskochen mit $^{1}/_{2}$ %iger Sodalösung und nachher mit Wasser. (An Stelle der Holzcharpie

---

1) Pharm. Ztg. 1901, 76.
2) ebenda, 48.
3) Apoth. Ztg. 1902, 869.
4) Pharm. Centralh. 1901, 283.
5) Pharm. Post 1901, Nr. 26.

dürfte reine Watte mindestens ebensogut zu verwenden sein, namentlich da einem wiederholten Gebrauch derselben nichts im Wege steht.)

Verändern sich die alkoholischen Tincturen beim Altwerden? Mit dieser Frage hat sich im Anschluss an die Arbeiten von Bourquelot Mansier[1]) beschäftigt. Er stellte durch umfangreiche Versuche folgende Thatsachen fest: Die alkoholischen Tincturen unterliegen bei Berührung mit der atmosphärischen Luft einer beständigen, aber äusserst geringen Auto-Oxydation; die Einwirkung des Sauerstoffs erstreckt sich auf den in den Tincturen enthaltenen Gerbstoff sowie auf die geringen Mengen von Fettstoffen und ätherischen Oelen, welche in gewissen Tincturen gelöst sind. Glycoside und Alkaloïde nehmen nur dann Sauerstoff auf, wenn sie phenolartige Gruppen enthalten. Die alten Tincturen besitzen daher ihre therapeutische Kraft noch in vollem Maasse. Um die Tincturen nach Möglichkeit vor der Einwirkung des Luftsauerstoffs zu schützen, empfiehlt es sich, sie in kleinen Gefässen aufzubewahren und sie nach jedesmaligem Gebrauch vor dem Verschliessen der Gefässe umzuschütteln, um auf diese Weise durch die Alkoholdämpfe die Luft zum grössten Theile aus dem Gefässe zu vertreiben.

Das Gelatiniren der Tinctura Kino, welches bekanntlich nicht selten zu beobachten ist, rührt, wie E. Claassen[2]) nachgewiesen hat, nicht von einer Concentration der Tinctur infolge Verdampfens des Mediums her, sondern jedenfalls von der Zersetzung irgend eines Bestandtheils des Kino. Verf. hat das Gelatiniren bei sehr sorgfältig verschlossenen und aufbewahrten kleinen Fläschchen Kinotinctur ebenso beobachtet, wie bei anderen weniger peinlich behüteten Proben, und ausserdem festgestellt, dass der verdickte Theil der Tinctur bei weiterem Zusatz des entsprechenden Lösungsmittels selbst in der Wärme sich nicht wieder löst. Bekanntlich soll ein Zusatz von Glycerin die Neigung der Tinctur zum Gelatiniren einschränken.

Tinctura Opii desodorata. Frederick T. Gordon[3]) giebt zur Darstellung einer geruchlosen Opiumtinctur folgendes Verfahren an: Man übergiesst in einem geeigneten Gefässe 100,0 g zerkleinertes Opium mit 300,0 g siedendem Wasser, lässt — je nach dem Feinheitsgrade des angewandten Opiums — 24 bis 28 Stunden stehen, bringt die Mischung in einen Percolator und percolirt mit warmen Wasser bis die Droge völlig erschöpft ist, d. h. bis ein Tropfen des Percolats ganz geschmacklos ist und mit Mayers Reagens nur eine ganz schwache Trübung zeigt. Die zuerst ablaufenden 300 cc des Percolats werden gesondert aufgefangen, der Rest wird auf 200 cc eingedampft, dann mit dem übrigen Theile gemischt, das Ganze auf etwa 83° C erwärmt, mit 150,0 g Paraffin, das man vorher in kleine Stücke zerschnitten hat, versetzt und nach dem Schmelzen desselben 5—10 Minuten

1) Rép. Pharm. 1901, 342.
2) Merck's Rep. 1091, 255.
3) Am. Journ. Pharm. 1901.

kräftig umgerührt. Man lässt dann erkalten, nimmt den auf der Oberfläche der Flüssigkeit befindlichen Paraffinkuchen ab, spült denselben mit Wasser ab, filtrirt die Flüssigkeit, füllt auf 800 cc mit Wasser auf und setzt 200 cc Wasser hinzu, so dass die Gesammtmenge der fertigen Tinctur 1000 cc beträgt. Die Tinctur soll völlig geruchlos und frei von Narkotin sein, während sie alles in dem angewandten Opium vorhandene Morphin enthält.

Schwefelsäuregehalt von Opiumtinctur; von F. H. Alcock[1]. Bei Untersuchungen über Opiumtinctur machte der Verf. die Beobachtung, dass die untersuchten Präparate sämmtlich Schwefelsäure in nicht unbeträchtlicher Menge enthielten. Er hat das durch Baryumchlorid in 10 cc Opiumtinctur (nach dem Verdünnen mit 25 cc Wasser und Zusatz von 5 cc verdünnter Salzsäure) ausgeschiedene Barymsulfat in 6 Opiumtincturen verschiedener Provenienz quantitativ bestimmt und folgende Mengen gefunden: 1. 0,035 g, 2. 0,043 g, 3. 0,088 g, 4. 0,039 g, 5. 0,036 g, 6. 0,042 g. Weitere Untersuchungen der als Nr. 1 bezeichneten Probe liessen erkennen, dass etwa die Hälfte der vorhandenen Schwefelsäure an eine anorganische Base gebunden war. Von einigen Autoren ist übrigens auf das Vorhandensein von Schwefelsäure im Opium bereits hingewiesen worden.

Unguenta.

Imprägniren von Salben, Pflastern u. dergl. mit activem Sauerstoff. D. R.-P. Nr. 124679 von Dr. med. Th. Wollermann in Hannover. Salben, Pflaster u. dergl. werden mit einem Gemisch aus trocknem Wismuthoxyd und Magnesiumoxyd, welches durch Behandeln mit 10 %iger Natronlauge befähigt ist, Sauerstoff zu activiren, versetzt. Beispielsweise vermischt man 75 g geglühtes, käufliches Wismuthoxyd (Bi_2O_3) mit 25 g käuflicher gebrannter Magnesia, welche 80—90 % Magnesiumoxyd (MgO) enthält. Diese Mischung wird mit 200 g 10 %ige Natronlauge übergossen, 3 Stunden unter Ersatz des verdampfenden Wassers gekocht und sodann filtrirt, aber nicht ausgewaschen, damit dem Gemisch ein geringer Gehalt an Natriumcarbonat, dass durch die Kohlensäure der Luft aus der Natronlauge entsteht, verbleibt. Der Filterrückstand wird getrocknet und gepulvert. 10 g dieses Pulvers mischt man mit 90 g irgend einer Salbengrundlage, z. B. Vaseline. Der Sauerstoff soll bei Behandlung von Wunden mit der Salbe den Wundkanälen zugeführt werden und eine desinficirende und heilende Wirkung ausüben[2].

Die Extinction des Quecksilbers zur Darstellung von *Quecksilbersalbe* lässt sich nach B. A. van Ketel[3]) sehr leicht in der Weise bewerkstelligen, dass man 300 g Quecksilber auf einmal mit 15 g vollkommen wasserfreiem Schweineschmalz in einem Mörser

1) Pharm. Journ. 1901, 477. 2) Pharm. Ztg. 1901, 916.
3) Pharm. Weekbl. 1901, No. 16.

verreibt und nach der in kaum einer halben Stunde erfolgten Extinction die übrige Menge Fett hinzufügt.

Eine andere Vorschrift zur *schnellen Bereitung von Quecksilbersalbe* wurde von B. van Selms[1]) mitgetheilt. Derselbe bereitet die Salbe wie folgt: Der zehnte Theil vom Quecksilber an Schmalz wird auf dem Wasserbad ganz wenig erwärmt, und darauf eilig und so gut wie möglich alles Quecksilber darunter gemischt; dann wird allmählich der zwanzigste Theil der Quecksilbermenge an Olivenöl zugesetzt und schnell umgerührt, bis keine Quecksilberkügelchen mehr wahrzunehmen sind. Zum Schlusse fügt man den Rest des Schweineschmalzes hinzu. Auf diese Weise will Selms in einer Stunde 5 kg Salbe herstellen.

Um dem *Unguentum Hydrargyri cinereum* grössere Haltbarkeit zu verleihen empfiehlt E. Weyrich[2]) die Verwendung von Vaseline an Stelle der Mischung von Hammeltalg und Schweineschmalz.

Zur Darstellung eines rein weissen *Unguentum Adipis Lanae* bezw. Lanolins wird von L. Kentmann[3]) empfohlen, das Adeps lanae anhydricus mit Wasserstoffsuperoxydlösung an Stelle von reinem Wasser zu verarbeiten.

Unguentum Ranunculi Ficariae, welche nach J. Sawyer[4]) bei Hämorrhoiden mit gutem Erfolg anzuwenden ist, wird dargestellt, indem man einen Theil des zerkleinerten, blühenden, frischen Krautes von R. Ficaria 24 Stunden lang mit drei Theilen geschmolzenem Schweinefett bei etwa 38° C. digerirt, dann warm auspresst und die Pressflüssigkeit nach gutem Umrühren erkalten lässt. Man erhält so eine grüne Salbe, die täglich zwei Mal eingerieben werden soll.

Zur Herstellung von Schwefelsalbe löst man nach einer Vorschrift von Ed. Crouzel[5]) eine bestimmte Menge Schwefel in Schwefelkohlenstoff auf und rührt die Lösung in eine entsprechende Menge Vaseline ein, die man in einer emaillirten Schaale durch Einstellen in heisses Wasser vorher erwärmt hat. Man rührt um, bis aller Schwefelkohlenstoff verflüchtigt ist, und lässt dann erkalten. Man erhält auf diese Weise eine sehr gleichmässige Salbe, in welcher der Schwefel überaus fein vertheilt ist. In analoger Weise lässt sich auch eine Kamphersalbe herstellen.

Vorschriften zur Darstellung von *Vasolimentum jodatum Jodoformii etc. als Ersatz für Vasogenpräparate* wurden von verschiedenen Seiten mitgetheilt[6]).

---

1) Pharm. Weekbl. 1901, Nr. 28.
2) Ztschr. d. Oesterr. Apoth. Ver. 1901, Nr. 6.
3) Pharm. Ztg. 1901, 156.
4) Pharm. Journ. 1901, Nr. 1611, d. Pharm. Ztg. 1901, 414.
5) Répert. de Pharm. 1901, Nr. 3.
6) Pharm. Centralh. 1901, 1. 17. 67. Apoth. Ztg. 1901, 607. 782. Pharm. Ztg. 1901, 263.

Verbandstoffe.

Ueber die *Art der Procentuirung von Verbandstoffen* wurden von verschiedenen Seiten einander entgegengesetzte Ansichten geäussert [1]). Eine Einigung auf diesem schon vielfach erörterten Gebiete ist nach G. Frerichs [2]) nur dadurch zu erzielen, dass die imprägnirten Verbandstoffe Aufnahme in das Arzneibuch finden.

Untersuchung von Verbandwatte. Nach F. B. Kilmer [3]) soll Verbandwatte folgenden Anforderungen entsprechen: Wasser, mit welchem man die Watte erschöpft, soll klar sein, neutral reagiren und beim Verdampfen keinen Rückstand hinterlassen. Lässt man 5 g Watte einige Stunden lang mit Wasser übergossen bei gewöhnlicher Temperatur stehen oder erhitzt dieselben einige Minuten lang bis zum Sieden des Wassers, so darf die gewonnene Flüssigkeit nach dem Verdampfen auf die Hälfte oder ein Viertel ihres Volumens mit Silbernitrat, Schwefelsäure, Ammoniumcarbonat oder Baryumchlorid weder eine Trübung noch einen Niederschlag geben. Mit Kaliumjodid, Essigsäure und Chloroform versetzt, darf die Flüssigkeit keine Reaction auf freies Jod aufweisen. Bei Gegenwart von Seife wird in der Flüssigkeit durch Quecksilberchlorid oder durch Essigsäure ein weisser Niederschlag hervorgerufen.

Ein practisches Maximalthermometer für die Sterilisation von Verbandstoffen wurde von Stich angegeben. Dasselbe besteht aus zwei mit einander verbundenen, birnenförmigen Glaskugeln, ähnlich den Sanduhren, durch deren offene Verbindung Platindraht gelegt wird. In der oberen Kugel befindet sich eine Legirung von Wismuth, Blei und Zinn, die man nach verlangtem Schmelzpunkt herstellt. Ist der Schmelzpunkt derselben erreicht, so fliesst dielbe durch die Verjüngung in die untere Glaskugel, in welcher sich etwas Wasser befindet, damit die Legirung nicht an der Glaswandung anklebt. Es leuchtet ohne Weiteres ein, dass dieser kleine Apparat, welcher in das Innere des zu sterilisirenden Materials gelegt wird, genau darüber Auskunft giebt, ob die beabsichtigte Sterilisationstemperatur auch wirklich erreicht wurde. Hierbei ist zu berücksichtigen, dass bei der vorhandenen langsamen Wärmeleitung die Aussentemperatur weit höher ist, als die Temperatur bei Eintritt des Schmelzpunktes im Innern der Kugel. Die Differenz muss deshalb vorher im Wasser oder Oelbad festgestellt werden. Statt dieses Apparates kann in noch einfacherer Weise eine Legirung in Stäbchenform, welche in Korkunterlagen eingedrückt ist und sodann im Verbandmaterial untergebracht wird, benutzt werden.

Zur Werthbestimmung von Carbolsäure-, Salicylsäure- und Salolverbandstoffen lässt sich nach F. Telle [4]) ein titrimetrisches Verfahren mit Vortheil heranziehen, welches er zur Bestimmung

1) Pharm. Ztg. 1901, 67. 88. 99. 121. 174. 195.
2) Apoth. Ztg. 1901, 193.
3) Brit. and Colon. Drug. 1901, 2, 40.
4) Journ. de Pharm. et Chim. 1901, XIV, Nr. 7; d. Pharm. Ztg. 1901, 878.

der reinen Carbol- und Salicylsäure schon früher ausgearbeitet hat. Wenn man überschüssiges Brom auf eine Lösung von Salicylsäure oder ein neutrales Salicylat einwirken lässt, so bildet sich, wie Telle beobachtet hat, immer nur ein Bromsubstitutionsproduct, nämlich die Dibromsalicylsäure: $C_6H_2Br_2.OH.COOH$. Auf je ein Molekül Salicylsäure (138) kommen dabei immer 4 Atome (320) Brom nach folgender Gleichung: $C_6H_4.OH.COOH + 4Br = C_6H_2Br_2$ $OHCOOH + 2HBr$. Nach der Menge des absorbirten Broms lässt sich also die Menge der vorhanden gewesenen Salicylsäure genau berechnen. In ganz analoger Weise absorbirt je 1 Mol. Phenol immer 6 Atome Brom als Tribomphenol und je 1 Mol. Salol nach der Verseifung 10 Atome Brom, um die entsprechenden Substitutionsproducte zu liefern. Will man die Bestimmungsmethode bei der Prüfung von Verbandstoffen anwenden, so schneidet man ein 2 g schweres schmales Band von diesen ab, zerstückelt dasselbe und bringt es in einen 200 cc Kolben von dünnem Glase. Der Verbandstoff wird dann mit Alkohol befeuchtet, 2 cc 3 %ige Natronlauge zugegeben, gut agitirt, bis das Gewebe vollkommen durchtränkt ist, und schliesslich mit 40—50 cc Wasser einige Minuten gekocht. Nach dem Erkalten wird auf 200 cc aufgefüllt und noch 1,5 cc Wasser zugegeben (als Aequivalent für das Volumen des Verbandstoffes. Nach sehr sorgfältigem Mischen filtrirt man dann 50 cc (bei Salicylsäureverbandstoffen) oder 25 cc (bei Karbolsäure oder Salol) ab, giebt sie in einen Erlenmeyerkolben von 375 cc, fügt 5 cc 10 %ige Bromkaliumlösung und 15 Tropfen Salzsäure hinzu und mischt gut durch. Darauf giebt man mittelst graduirter Bürette titrirte Hypochloritlösung hinzu, bis die Flüssigkeit nach dem Absetzen schwach gelb gefärbt erscheint. Bei der Titration von Phenol und Salol lässt sich diese Färbung sehr leicht beobachten. Handelt es sich um Salicylsäure, so fügt man 5 cc Chloroform und ebensoviel Alkohol hinzu und agitirt dann tüchtig. Die Dibromsalicylsäure löst sich dabei im Chloroform. Lässt man dieses sich sammeln, so ist dann ein eventueller Bromüberschuss um so leichter in der Flüssigkeit zu erkennen. Nach der Menge des zugesetzten Hypochlorits ist dann auf Grund der oben genannten Zahlen das absorbirte Brom und die vorhanden gewesene Salicylsäure u. s. w. zu berechnen.

Bestimmung des Phenols in Karbolgaze; von J. C. Tresh[1]). Man bringt 20 g der zu untersuchenden Gaze in einen Kolben von 700 cc Inhalt, fügt 500 cc mit Salzsäure angesäuerten Wassers mit einigen Körnchen Zink hinzu und destillirt 300 cc ab. Die gesammte Phenolmenge befindet sich im Destillate und kann in demselben durch Titriren mit Brom in üblicher Weise bestimmt werden. Ein etwaiger Gehalt der Gaze an Harz hat auf das Ergebnis keinen Einfluss.

Vioformgaze; von Krecke[2]). Verf. empfiehlt das Vioform =

1) Pharm. Journ. 1901, 138.
2) Münch. med. Wchschr. 1901, 1311.

Jodchloroxychinolin nach zahlreichen Versuchen als bestes Ersatzmittel für Jodoform, vor dem es den grossen Vorzug hat, dass es geruchlos ist. Die Anwendung des Vioforms geschah fast ausschliesslich in der Form der Vioformganze. Die Gaze wurde in der Weise hergestellt, dass 50 g Vioform mit 200 g Glycerin, 200 g sterilisirtem Wasser und 100 g Alkohol zu einer Emulsion verrührt wurden, und dass mit dieser die vorher sterilisirten Gazebinden imprägnirt wurden. Als Streupulver wurde das Vioform bei alten Beinwunden angewandt in Verbindung mit Zinkleim. Es bewährte sich hier ausgezeichnet. Zu Injectionen in tuberkulöse Gelenke ist es nicht brauchbar.

Celluloid für feste Verbände. Eine einfache Anweisung, um Celluloidblätter für Verbände nutzbar zu machen wurde von Hersing[1]) mitgetheilt. Celluloidblätter werden 2—3 Minuten lang in heissen Brennspiritus getaucht, wodurch sie so erweichen, dass sie sich wie ein nasses Tuch um ein Glied herumwickeln lassen. Nach 14—20 Minuten wird der Verband vollständig fest. Um eine Ausdünstung des betreffenden Gliedes zu ermöglichen und eine bessere Schmiegsamkeit der Celluloidblätter zu erzielen, sind sie siebartig durchlocht. Lässt man die Celluloidblätter zu lange in dem heissen Brennspiritus liegen, so lösen sie sich ganz auf.

Eine neue Sterilisirungsmethode für Catgut wurde von Elsberg[2]) angegeben: Das Catgut, welches auf Spulen in einer einfachen Lage gewickelt ist, wird zuerst vom Fett durch 48stündiges Einlegen in eine Mischung von 1 Th. Chloroform und 2 Th. Aether befreit, hierauf in einer wässerigen, gesättigten Lösung von Ammoniumsulfat gekocht. Verfasser geht hierbei von dem bekannten Princip aus, dass animalische Stoffe in Lösungen solcher Stoffe unlöslich sind, durch welche sie selbst niedergeschlagen werden, z. B. wird Ammoniumsulfat durch Eiweiss gefällt. Die Spulen werden mit sterilem Wasser von dem anhaftenden Ammoniumsulfat befreit und in Alkohol aufbewahrt.

Rennthiersehnenfäden sind nach Greife[3]) ein in practischer Hinsicht allen billigen Ansprüchen entsprechendes, dabei leicht und sicher zu sterilisirendes Näh- und Bindematerial. Das Arbeiten mit demselben ist leichter und angenehmer als mit Seide oder Catgut. Das Einfädeln geschieht mühelos und das Anziehen und Schürzen der Knoten erfolgt leicht. Die Anbringung von chirurgischen Knoten beim Nähen ist nicht nöthig, es genügt ein einfacher und übereinander gesetzter Knoten, ein Nachlassen desselben ist nicht zu befürchten.

Zur *Sterilisirung von weichen Kathetern* empfiehlt Mankiewicz[4]) die weichen (Nelaton- wie elastische) Katheter 5 Minuten lang in gesättigter Ammoniumsulfatlösung 3:5 zu kochen. Es empfiehlt sich, die Katheter bereits in die kalte Lösung hineinzu-

---

1) D. med. Wschr. 2) Deutsch. Medic. Ztg. 1901, 1177.
3) Münch. Med. Wochschr. 1901, 1005.
4) Berl. klin. Wchschr. 1901, 221.

legen und dann zu kochen, da bei dieser Behandlungsweise der Lack der elastischen Katheter nicht leidet. Schon nach zwei Minuten sind alle Bacterien und Coccen getödtet. Diese von Kümmel zuerst empfohlene Sterilisirungsmethode hat ihre grossen Vorzüge, da einmal durch die Anwendung des ungiftigen Ammoniumsulfats jeder Patient in der Lage ist, seine Katheter selbst zu sterilisiren, sodann aber vor Allem durch diese Methode eine absolute Keimfreiheit derselben herbeigeführt wird, was bekanntlich bei den jetzt angewandten Verfahren nicht immer erreicht wurde. Eine Infection durch die Katheter war dadurch bisher nicht sicher ausgeschlossen.

Vina.

Ueber die *Verwendbarkeit verschiedener Weine zur Darstellung von Vinum Colchici und Vinum Ipecacuanhae* hat Carl Rundquist[1]) Untersuchungen angestellt. Die Bestimmung des Alkaloïdgehaltes in Vinum Ipecacuanhae lieferte dabei fast völlig gleiche Werthe, einerlei ob der Wein mit Portwein, Malaga, Marsala, Sherry und dunklem Malaga hergestellt war. Für die Bestimmung des Alkaloïdgehaltes empfiehlt Verfasser folgendes Verfahren: 100 g des Weines werden auf $^1/_5$ des Volumens verdampft, zur Abscheidung der Extractivstoffe Bleiessig und absoluter Alkohol zugesetzt, das Filtrat zur Syrupdicke eingedampft und dann die Alkaloïde mit 7 cc Natronlauge in Freiheit gesetzt. Darauf wird mit 90 g Aether und 30 g Chloroform ausgeschüttelt, 90 g der aetherischen Alkaloïdlösung bis auf etwa 20 cc abdestillirt, diese im Scheidetrichter mit 10 cc $^1/_{10}$ Normal-Salzsäure ausgeschüttelt und mit $^1/_{100}$ Normal-Lauge in bekannter Weise zurücktitrirt. Ferner hat Verf. seine Untersuchungen auch auf Vinum Chinae ausgedehnt und ist dabei zu ähnlichen Ergebnissen gelangt.

1) Svensk. Farm. Tidskr. 1901, No. 9; Apoth. Ztg. 1901, 200.

V. Medicinische Chemie.

Eine neue Methode zur Bestimmung des Harnstoffs im Harne. Von Otto Folin[1]). Krystallisirtes Magnesiumchlorid, $MgCl_2$, $6H_2O$, siedet in seinem Krystallwasser bei etwa 160°. Harnstoff wird durch eine solche siedende Magnesiumchloridlösung binnen einer halben Stunde quantitativ in Ammoniak und Kohlensäure gespalten. Diese Methode der Zersetzung eignet sich nach dem Verfasser gut zu Harnstoffbestimmungen. Man braucht nur die Harnstofflösung bezw. die aus Harnen erhaltenen Harnstofffiltrate bei saurer Reaction bis zu etwa 5 cc einzudampfen, Magnesiumchlorid und etwas Salzsäure zuzusetzen, noch etwas mehr Wasser durch Eindampfen zu entfernen und schliesslich für eine weitere halbe Stunde im Sieden zu erhalten. Ein geringer Theil des Magnesiumchlorids wird dann durch Zusatz von etwas Natronlauge in Magnesiumhydrat zersetzt und das Ammoniak abdestillirt. Um Filtrate aus dem Harne zu bekommen, die allen Harnstoff enthalten, eignet sich die Mörner-Sjöquist'sche Methode besser als die Phosphorwolframsäuremethode von Pflüger-Gumlich, denn die letztere fällt bisweilen Harnstoff, auch wenn der Harn bis zu 0,9 %igem Harnstoffgehalt verdünnt worden ist. Halbstündiges Kochen mit salzsäurehaltigem Magnesiumchlorid, sowie die nachherige Destillation mit Magnesia sind verhältnissmässig sehr schwache Eingriffe. Daher kann man auch allem Anscheine nach Harne direct ohne vorherige Abtrennung anderer Stickstoffverbindungen in obiger Weise behandeln und zuverlässige Werthe für deren Harnstoffgehalt erzielen. Dieses geschieht dann in folgender Weise: 3 cc Harn, 20 g Magnesiumchlorid und 2 cc concentrirter Salzsäure werden in einem 200 cc-Erlenmeyerkolben unter Benutzung eines kurzen Rückflussrohres (200 mm × 10 mm) gekocht, bis die aus dem Rohre zurückfliessenden Tropfen unter zischendem Geräusche in die Mischung, welche sich in dem Kolben befindet, zurückfallen. Das Kochen wird dann in mässiger Weise 25—30 Minuten fortgesetzt. Darauf wird noch heiss mit Wasser vorsichtig verdünnt, in einen Literkolben gespült und das Ammoniak nach Zusatz von etwa 7 cc 20 %iger Natronlauge abdestillirt. Gewöhnlich müssen etwa 350 cc abdestillirt werden, was etwa 1 Stunde in Anspruch nimmt, bevor alles Ammoniak überdestillirt ist. Das Destillat wird zur Entfernung der Kohlensäure aufgekocht, abge-

1) Ztschr. f. physiol. Chem. 1901, XXXII, S. 504.

kühlt und titrirt. Jedem im Destillate enthaltenen Kubikcentimeter $^n/_{10}NH_3$ entsprechen 3 mg oder 0,1 % Harnstoff. Die Correcturen für den Ammoniakgehalt des angewandten Magnesiumchlorids, sowie für das präformirte Ammoniak des Harns müssen gesondert ermittelt werden.

Die *Bestimmung des Harnstoffes mittelst Hypochloritlösung* führt man nach D. F. Wettlin[1]) zweckmässig in folgender Weise aus: Eine Bürette wird unten mit einem dünnen gebogenen Glasrohr versehen und dieses in ein Ureometer von der Form der kleinen Gährungssaccharometer eingeführt, sodass sich die Oeffnung des gebogenen Röhrchens unter dem graduirten Schenkel des Ureometers befindet. Das Ureometer ist vorher mit der Hypochloritlösung, die Bürette und das Abflussröhrchen mit Urin gefüllt und beide an einem Stativ befestigt. Man lässt nun 1 cc oder mehr des Harns langsam in das Ureometer einfliessen und vermeidet so jeglichen Verlust an Stickstoff.

Eine *quantitative Bestimmung des Harnstoffes* gründet W. Braeutigam[2]) auf die zwischen Harnstoff und Calciumhypochlorit erfolgende Umsetzung, welche im Sinne folgender Gleichungen vor sich geht:

$$CO(NH_2)_2 + 3CaOCl_2 = CO_2 + N_2 + 2H_2O + 3CaCl_2$$
$$2CaOCl_2 + CO_2 + H_2O = CaCO_3 + CaCl_2 + 2HClO$$

Es entsteht also bei der Einwirkung von Chlorkalklösung im Ueberschuss auf Harnstoff Calciumcarbonat und zwar 1 Mol. auf 1 Mol. Harnstoff, für je 60 Th. des letzteren also 100 Th. Calciumcarbonat. Das ausgeschiedene Calciumcarbonat wird auf einem gewogenen Filter gesammelt, getrocknet und gewogen. Zur Ausführung der Bestimmung lässt man eine gemessene Menge des Harns (25 cc) tropfenweise mittelst eines Tropftrichters in 150 cc 10 %iger Chlorkalklösung fliessen, welche sich in einen Erlenmeyerkolben befinden. Durch ein Glasrohr wird der Kolben mit einem zweiten verbunden, welcher ebenfalls Chlorkalklösung enthält und dazu dient, etwa übergehende Kohlensäure aufzufangen. Da Zucker durch Chlorkalklösung ebenfalls zersetzt wird und dabei Kohlensäure und Oxalsäure liefert, so muss derselbe bei Harnuntersuchung vorher durch Gährung entfernt werden. Ebenso sind Eiweiss sowie auch Carbonate, Sulfate und Phosphate vorher zu entfernen. Letztere lassen sich mit einer Lösung von Baryumnitrat und Aetzbaryt leicht beseitigen.

Zur Bestimmung des Harnstoffes im Harn empfiehlt Al. Braunstein[3]) ein Verfahren, welchem er seiner Einfachheit und Bequemlichkeit wegen einen gewissen Vorzug gegenüber den bekannten Methoden einräumt, zumal es sehr gute Resultate geben soll. 5 cc Harn werden mit 5 cc einer Mischung von Baryumchlorid und Barythydrat und mit 100 cc Alkoholäther (2 : 1) gefällt und das Gefäss verschlossen. Am folgenden Tage

1) Merck's Repert. 1901, 7. 2) Pharm. Ztg. 1901, 907.
3) Ztschr. f. physiol. Chem. XXXI, 3 u. 4; d. Pharm. Ztg. 1901, 110.

wird die Flüssigkeit filtrirt, der Niederschlag 6—7 mal mit etwa 50 cc Alkoholäther ausgewaschen und das Filtrat bei einer 55° C. nicht übersteigenden Temperatur eingedampft. Nach dem Verjagen von Aether und Alkohol wird etwas Wasser und eine Messerspitze Magnesiumoxyd zugesetzt und die Flüssigkeit weiter eingedampft, bis die Dämpfe keine alkalische Reaction mehr zeigen. Die bis auf 10—15 cc eingeengte Flüssigkeit wird in einen kleinen Erlenmeyer'schen Kolben übergeführt, welcher 10 gr krystallinische Phosphorsäure enthält (flüssige Phosphorsäure thut dieselben Dienste). Das Gemisch wird in einem mit einem Thermoregulator versehenen Luftbad $4^1/_2$ Stunden lang bei 140—145° C. (nicht über 150° C.) erhitzt; die Verdampfung des Wassers nimmt nicht mehr als eine Stunde in Anspruch. Nach dem Erkalten wird der Rückstand in Wasser gelöst, die Lösung quantitativ in einen Kjeldahl'schen Destillationskolben übergeführt, mit Kalilauge alkalisch gemacht und das Ammoniak in titrirte Schwefelsäure abdestillirt. Beim Zusatz von Kalilauge wird die Flüssigkeit nicht warm, wodurch ein Ammoniakverlust vermieden wird. Es genügen etwa 60—70 cc einer 28 %igen Kalilauge.

Ein einfaches *Ureobarometer zur Bestimmung des Harnstoffs* wurde von Fonzes-Diacon [1]) beschrieben.

Ein Ureometer zur Bestimmung des Gesammtstickstoffs im Harn hat G. Bardet [2]) construirt. Der Apparat soll durch Verwendung grösserer Harnmengen einen hohen Grad von Genauigkeit erreichen lassen. Der Harnstoff wird darin nach bekannter Methode direct, der Gesammtstickstoff nach dem Aufschliessen auf Grund der Kjeldahl'schen Methode bestimmt. Er besteht im Wesentlichen aus einer beiderseitig mit kugelförmigen Erweiterungen, dann mit Glashähnen versehenen Gasmessröhre, welche von dem Ansatz der oberen Kugel (30 cc) bis zum Ansatze der unteren (40 oder 60 cc) mit Theilstrichen versehen ist. Durch den oberen Hahn erfolgt die Beschickung mit dem Harn und den Reagentien, durch den unteren die Verbindung zunächst mit einem in der Höhe verschiebbaren Quecksilberbehälter, dann vor der Ablesung des Gasvolumens mit dem in einem grösseren Behälter befindlichen Wasser. Die Berechnung des Stickstoffgewichtes aus dem beobachteten Volumen wird durch Tabellen erleichtert.

Bestimmung des Harnstickstoffs vermittelst des Azotometers. An Stelle der Kjeldahl-Bestimmung des Stickstoffs im Harn kann dieselbe nach Angabe von Jolles [3]) folgendermaassen ausgeführt werden: 5 cc Harn werden mit 5 cc Wasser verdünnt, die Hälfte dieser Mischung wird auf 150 cc (mit Wasser) aufgefüllt, worauf man 2 cc concentrirte Schwefelsäure hinzusetzt, auf dem Drahtnetze erwärmt und so lange cubikcentimeterweise Kaliumpermanganatlösung hinzusetzt, bis nach etwa $^1/_4$ stündigem Kochen der

1) Schweiz. Wchschr. f. Chem. u. Pharm. 1901, No. 16; Pharm. Ztg. 1901, 388. 2) Les nouveaux remèdes 1901, No. 5; d. Pharm. Ztg. 1901, 388. 3) Deutsche Med.-Ztg. 1901, 879.

letzte Permanganatzusatz nicht mehr verschwindet. Hierauf wird letzterer durch Oxalsäure entfärbt, die Flüssigkeit abgekühlt und allmählich mit Natronlauge bis zur alkalischen Reaction versetzt, worauf dieselbe in das Schüttelgefäss des Azotometers gebracht und der Stickstoff volumetrisch bestimmt wird.

Einfaches Verfahren zur Bestimmung des Ammoniaks im Harne; von Otto Folin[1]). Die Harnstofflösung bezw. der Harn wird mit 400—500 cc Wasser verdünnt und mit gebrannter Magnesia bezw. mit Kalkwasser eine bestimmte Zeit gekocht, um alles präformirte Ammoniak zu entfernen. 45 Minuten, die Zeit des Anwärmens nicht mitgerechnet, genügen. Darauf öffnet man, während die zum Kochen benutzte Gasflamme unverändert bleibt, den Destillationskolben und fügt eine dem erstem Destillate annähernd gleiche Menge kochendes Wasser hinzu. Das Kochen wird darauf noch 45 Minuten fortgesetzt und dieses zweite Destillat wie das erste in einer mit Zehntelnormalsalzsäure beschickten Vorlage aufgefangen. Die Bestimmung des präformirten Ammoniaks durch Titrirung dieser beiden Destillate beruht auf der Annahme, dass die Zersetzung des Harnstoffes, die jedenfalls ganz gering ist, gleichmässig vor sich geht und dass daher das erste Destillat eine aus zersetztem Harnstoffe stammende Menge Ammoniak enthält, die dem Ammoniakgehalt des zweiten Destillats gleich ist. Die Differenz zwischen der ersten und der zweiten Destillation giebt also den Gehalt des Harns an Ammoniak an.

Ersatz für die Kjeldahl-Bestimmung im Harne für klinische Zwecke; von A. Jolles[2]). Man versetzt 5 cc Harn mit 5 cc Wasser, verdünnt die Hälfte der Mischung mit Wasser auf 150 cc, setzt 2 cc concentrirte Schwefelsäure hinzu, erwärmt auf dem Drahtnetze und fügt so lange cubikcentimeterweise Kaliumpermanganatlösung hinzu, bis nach etwa $^1/_4$stündigem Kochen der letzte Permanganatzusatz nicht mehr entfärbt ist. Hierauf wird der Permanganatüberschuss mit Oxalsäure entfärbt, abgekühlt und allmählich mit Natronlauge bis zur alkalischen Reaction versetzt. Nunmehr bringt man die Flüssigkeit in das Schüttelgefäss des Azotometers und bestimmt den Stickstoff volumetrisch.

Eine äusserst empfindliche Reaction auf Harnsäure; von E. Riegler[3]). Man bringt in ein Reagensglas etwa 5 cc von der auf Harnsäure oder Urate zu untersuchenden Flüssigkeit, fügt eine ganz kleine Federmesserspitze Phosphormolybdänsäure hinzu, schüttelt und lässt schliesslich 10—20 Tropfen concentrirte Natronlauge einfliessen. Ist Harnsäure oder ein Urat anwesend, so wird sofort die ganze Mischung intensiv blau gefärbt. Mit dieser Reaction gelingt der Nachweis der Harnsäure selbst in einer Lösung von 1:100000. Dieselbe Reaction geben Guanin, Alloxan und Alloxantin.

1) Ztschr. f. physiol. Chem. 1901, XXXII, S. 515.
2) Centralbl. f. inn. Med. 1901.
3) Wien. med. Bl. 1901; d. klin. ther. Wchschr. 1901, 1553.

Ein neues Verfahren zur *Bestimmung der Harnsäure im Harn*, welches auf der Fällung der Harnsäure aus alkalischem Harn als Kupfersalz und nachheriger Bestimmung durch Oxydation der Harnsäure mittelst Schwefelsäure und Permanganat beruht, wobei das schlecht filtrirende, gelatinöse Kupferurat mit Hülfe von Baryumsulfat filtrirfähig gemacht wird, ist von A. Desmoulières[1]) vorgeschlagen worden. Zu dem Verfahren sind folgende Zubereitungen nöthig: 1. eine kaltgesättigte Lösung von reinem Natriumcarbonat; 2. eine Lösung von 50 g Natriumthiosulfat, 50 g Seignettesalz in Wasser auf 1000 cc; 3. eine Lösung von 20 g reinem Kupfersulfat und 5 Tropfen Schwefelsäure in Wasser auf 1000 cc; 4. ein Brei von Baryumsulfat, der nach dem Umschütteln in 5 cc 1 g $BaSO_4$ enthält; er wird dargestellt, indem man eine kochend heisse Lösung von 21 g Baryumchlorid mit 10 g Schwefelsäure fällt, den Niederschlag mit heissem Wasser auswäscht und dann auf 100 cc mit Wasser auffüllt; 5. eine titrirte Permanganatlösung, 3,16 g $KMnO_4$ in 1 l enthaltend. Zur Ausführung der Harnsäurebestimmung bringt man 30 cc des filtrirten Urins in ein Becherglas, setzt 70 cc Wasser und 5 cc Lösung 1 hinzu, rührt mit einem mit Kautschukring versehenen Glasstabe durch, giebt dann 5 cc Baryumsulfatbrei und unter beständigem Umrühren allmählich eine zuvor bereitete Mischung von 40 cc Lösung 2 und 10 cc Lösung 3 hinein. Nach kurzem Absetzen giesst man die über dem Niederschlag befindliche Flüssigkeit auf ein glattes Filter, überzeugt sich, dass das Filtrat durch die Mischung von Lösung 2 und 3 nicht mehr gefällt wird, rührt den Niederschlag zuerst mit 80, dann noch einmal mit 60 cc Wasser an, lässt jedes Mal absetzen, dekantirt und bringt, wenn das Wasser abgelaufen ist, den Niederschlag auf das Filter, wäscht zweimal aus und lässt abtropfen. Nun wird der Trichter auf ein Kölbchen gesetzt, das Filter durchstochen und der Inhalt in den Kolben gespült, so dass der Niederschlag in etwa 150 cc Wasser aufgeschwemmt ist. Dann setzt man 10 cc 50 %ige Schwefelsäure zu und schüttelt einen Augenblick lebhaft durch; nach 5 Minuten langem Absetzen wird mit Permanganat bis zur beständigen Rosafärbung titrirt. Die Anzahl Kubikcentimeter der verbrauchten Permanganatlösung giebt mit 0,0074 multiplicirt die in 30 cc Urin enthaltene Menge Harnsäure an. Beträgt die während 24 Stunden gelassene Harnmenge mehr als 1500 cc, so muss man zur Untersuchung 50 cc nehmen und darf nur mit 50 cc Wasser verdünnen. Das Verfahren soll sehr schnell ausführbar sein und ebenso gute Resultate geben wie das von Denigès. Wie letzteres hat es nur den Nachtheil, dass die Werthe etwas zu hoch ausfallen, wenn der Harn Sarcin- oder Xanthinbasen in beträchtlichen Mengen enthält.

Zur Bestimmung der Harnsäure benutzt Bellocq 250 cc

---

1) L'union pharmaceutique 42, 8, 387; d. Pharm. Ztg. 1901, 714.

Harn, die mit überschüssiger Natronlauge ausgefällt und von dem abgesetzten Niederschlage dekantirt werden, eventuell mit Asbestpulver geschüttelt und filtrirt werden. Dann werden zu 200 cc des Filtrates 20 cc eines Gemenges von 30 cc Zinksulfatlösung 1 : 3, 30 cc Natronlauge und 40 cc gesättigter Sodalösung zugesetzt, und der entstehende Niederschlag auf ein angefeuchtetes glattes Filter gebracht und in einer kleinen Porcellanschaale getrocknet. Dann setzt man 2—3 cc mit reiner Harnsäure gesättigte Salzsäure hinzu und setzt die Schaale auf ein Kältegemisch. Die sich absetzenden Harnsäurekrystalle werden in einen cylindrischen oder ovalen Trichter gebracht, dessen Abflussrohr mit einem feuchten Baumwollpfropfen versehen ist, und mit 10 cc Alkohol gewaschen. Dann legt man über die Krystalle einen zweiten Baumwollpfropfen und stösst den ganzen Trichterinhalt mit einem Glasstabe auf ein Stück Filterpapier, trocknet und wägt[1]).

Bemerkungen über die Acidität des Harns; von Berthelot[2]). Ist ein Harn Methylorange gegenüber neutral, so geht daraus hervor, dass Salzsäure und freie Phosphorsäure fehlen. Durch Phenolphtaleïn und Lackmus werden Säuren, wie Kohlensäure, saure Phosphate etc., nachgewiesen. Man kann also durch Anwendung verschiedener Indicatoren bis zu einem gewissen Grade die Natur der im Harn befindlichen Aciditäten ermitteln. Diese Bestimmungen sind nicht ohne Interesse für die Diagnose.

Zur quantitativen Bestimmung organischer Säuren im Harn wurde von F. Obermayer[3]) eine Methode angegeben. Das Princip besteht in der Zerlegung derselben durch eine anorganische Säure, z. B. Salzsäure, sowie in der Anwendung eines Indicators, welcher nur den Ueberschuss dieser anorganischen Säure angiebt. Dimethylamidoazobenzol eignet sich dazu ganz besonders. Voraussetzung für eine richtige Bestimmung ist naturgemäss, dass im Harn keine andere Substanz enthalten ist, welche freie Salzsäure zu binden vermag. Es muss daher das Dinatriumphosphat des Harns durch Chlorbaryum, sowie bei ganz exacten Bestimmungen das Kreatinin durch Phosphorwolframsäure ausgefällt werden. 40 cc Harn, der auf Lackmus sauer reagirt oder durch Zusatz verdünnter (20 %ig.) Salzsäure unter Kochen auf schwach saure Reaction gebracht wird, werden mit 10 cc 10 %iger wässeriger Chlorbaryumlösung versetzt. Von dem Niederschlag wird durch ein dichtes Filter abfiltrirt und 25 cc des Filtrates zur weiteren Bestimmung verwendet. Diese werden in einen Glascylinder gebracht, mit 15 cc destillirten Wassers verdünnt und mit 6 bis 7 Tropfen einer alkoholischen Lösung von Dimethylamidoazobenzol versetzt. Da die weitere Beobachtung in einer trüben Flüssigkeit leichter ist, fügt man von einer verdünnten Lösung von schwefelsaurem Natron so viele Tropfen hinzu, bis eine leichte Trübung auftritt. Hierauf lässt man aus einer Bürette so lange $^1/_{10}$-Normal-

1) Chem. Ztg. 1900, Rep. 251. 2) Compt. rend. 131, 552.
3) Wien. kl. Rundsch. 1901, 739.

Salzsäure zufliessen, bis die anfänglich gelbe Farbe der Flüssigkeit in Roth übergeht und die Intensität der Rothfärbung nicht mehr zunimmt. Da die maximale Intensität der Rothfärbung ohne Vergleichsobject schwer zu beurtheilen ist, giesst man nun die Hälfte der Flüssigkeit in ein zweites ganz gleich beschaffenes Gefäss. Nun setzt man zu einer der beiden Portionen 10 Tropfen $^1/_{10}$-Normal-Salzsäure hinzu und vergleicht ihre Farbenintensität. Sollte der Zusatz von Salzsäure eine Vermehrung der Farbenintensität verursacht haben, so giesst man die beiden Portionen zusammen, theilt aufs Neue und vergleicht wieder nach abermaligem Zusatz von 10 Tropfen Salzsäure. Diese Procedur wird so lange wiederholt, bis keine Vermehrung der Farbenintensität mehr eintritt. Die Menge der verbrauchten Salzsäure dient als Maass für die Menge der organischen Säuren in 20 cc Harn. Da bei diesem Verfahren bis zur Maximalintensität der Rothfärbung mit Salzsäure titrirt wird, so muss mit 40 cc destillirten Wassers, in welchem durch Chlorbaryum und schwefelsaures Natron eine leichte Trübung erzeugt und dem 7 Tropfen des Indicators zugesetzt wurden, ermittelt werden, wie viel Cubikcentimeter $^1/_{10}$-Normalsalzsäure hierzu erforderlich sind. Der so gefundene Werth, der ein für allemal bestimmt wird, muss von der Menge der bei der Untersuchung verbrauchten Salzsäure jedesmal abgezogen werden. Will man das Kreatinin abscheiden, so geht man folgendermaassen zu Werke: 50 cc Harn werden mit 25 cc 50 %iger Phosphorwolframsäurelösung und 10 cc verdünnter Schwefelsäure versetzt, 24 Stunden stehen gelassen und abfiltrirt. 50 cc des Filtrats werden mit 10 g trockenen Barythydrates versetzt. Dadurch wird die Phosphorwolframsäure ausgefällt. Das Filtrat von diesem Niederschlage wird mit verdünnter Salzsäure unter Zusatz von Lackmustinctur neutralisirt und dieselbe Flüssigkeit (da Lackmus nicht stört), mit Dimethylamidoazobenzol versetzt und wie oben beschrieben zu Ende titrirt.

Säurebestimmung im Harn. Naegeli hat alle Methoden zur Säurebestimmung im Harn durchgeprüft und ist zu dem Ergebniss gekommen, dass die directe Titration des Harns mit Normal-Natronlauge unter Benutzung von Phenolphthaleïn für klinische Zwecke ausreichend genaue Resultate liefert. Sobald eine deutlich röthliche Färbung entsteht, ist der Neutralisationspunkt erreicht. Der menschliche Tagesharn (1500 cc) besitzt eine Acidität, die 1,45 g Salzsäure entspricht [1]).

Oxalsäurebildung im menschlichen Organismus. Nach Untersuchungen von N. Stradomsky [2]) bildet die Oxalsäure einen normalen und beständigen Bestandtheil des menschlichen Harnes; bei gewöhnlicher und gemischter Nahrung ohne reichen Gehalt an präformirter Oxalsäure beträgt die 24stündige Oxalsäureausscheidung durchschnittlich 0,015 g. Die stärkste Oxalsäureaus-

1) Pharm. Centralh. 1901.
2) Virch. Arch. 163, 3; d. Pharm. Ztg. 1901, 828.

scheidung durch den Harn wird bei der gewöhnlichen gemischten Nahrung beobachtet. Dann folgt die überwiegende Fleischnahrung, dann Fett, schliesslich Kohlenhydratkost. Die Quelle der Oxalsäureausscheidung bei Fleischkost liegt in den leimbildenden Stoffen, vielleicht auch im Kreatin, nicht in den Eiweisskörpern und Nucleoalbuminen. Bei Einführung präformirter Oxalsäure mit der Nahrung entsteht verstärkte Oxalsäureausscheidung, ausserdem entsteht die Oxalsäure im Organismus selbst, vermuthlich ebenfalls aus leimbildenden Stoffen und Kreatin. Von eingeführter Oxalsäure wurden im Harn und in den Fäces 35,3 % wiedergefunden. Der Rest ist auf Zersetzung im Darm und auf Oxydation bereits resorbirter Oxalsäure im Organismus zurückzuführen.

Ueber die Oxalsäure im Organismus; von Cipollina[1]). Gegenüber den Ansichten mancher Autoren, welche die Bildung der Oxalsäure im Organismus und anderer Autoren, die umgekehrt die Resorption der in der Nahrung vorhandenen Oxalsäure in Abrede stellen, steht es jetzt fest, dass die Oxalsäure des Harns eine doppelte Quelle hat, dass sie sowohl durch die Stoffwechselvorgänge im Organismus gebildet, als auch aus den Nahrungsmitteln, in denen sie sich fertig gebildet vorfindet, resorbirt und ausgeschieden werden kann. Es handelt sich nunmehr darum, den Antheil festzustellen, welchen die eine und die andere Quelle an der Oxalsäure des Harns hat, ferner zu ermitteln, in welchen Organen sich die Oxalsäure bildet, womöglich auch aus welchem intermediären Stoffwechselproduct sie hervorgeht. Zur Lösung dieser Frage hat Verf. auf Veranlassung von E. Salkowski einerseits den Gehalt verschiedener Nahrungsmittel an Oxalsäure festgestellt, andererseits den der Organe des Körpers. Nach seinen Untersuchungen enthalten die menschlichen und thierischen Organe kleine Mengen von Oxalsäure, am meisten die Milz (abgesehen von der Thymusdrüse, die für den Erwachsenen nicht in Betracht kommt). Der Gehalt der Organe an Oxalsäure ist gering, aber er ist im ganzen doch etwa 10 mal so gross, als das Maximum der 24 stündigen Ausscheidung durch den Harn. Die Milz, vielleicht auch die Leber und die Muskeln sind im Stande aus Harnsäure durch Oxydation Oxalsäure zu bilden. Der Gehalt mancher Nahrungsmittel an Oxalsäure ist so gross, dass er bei der Ernährung von Individuen, die an durch Oxalsäure verursachten Störungen leiden, in Betracht kommt. Es enthielten Oxalsäure: Karotten Spuren, Pfefferlinge 0,085 %, Blumenkohl 0,145 %, Weisskohl 0,206 %, Gurken 0,251 %, grüne Bohnen 0,284 %, Kohlrabi 0,311 %, Sauerampfer 1,416 %. Die Zahlen beziehen sich auf frische Gemüse.

Zur Bestimmung von Oxalsäure im Harn wird derselbe nach Salkowski[2]) mit Salzsäure angesäuert, auf ein Drittel seines Volumens eingedampft und demselben durch wiederholtes Ausschütteln mit alkoholhaltigem Aether die Oxalsäure entzogen. Der

---

1) Berl. klin. Wchschr. 1901, S. 544. 2) Südd. Ap. Ztg. 1901, 228.

ätherische Auszug wird verdunstet und der Rückstand in Wasser gelöst. Die Lösung wird zur Entfernung der ausgeschiedenen Bestandtheile filtrirt, durch Ammoniak alkalisch gemacht, mit Chlorcalcium versetzt und mit Essigsäure angesäuert. Der Niederschlag von oxalsaurem Kalk wird geglüht und gewogen.

Zum *Nachweis der Basen des Harns* lässt sich nach H. Guillemard[1]) Silicowolframsäure verwenden. Der Harn, welcher frei von Eiweiss sein muss, wird mit 3 % Salzsäure und mit einer 5 %igen wässrigen Lösung von Silicowolframsäure versetzt. Der sofort entstehende Niederschlag wird abfiltrirt und mit 3 %iger Salzsäure ausgewaschen. Nach dem Trocknen bildet derselbe ein rosa gefärbtes Pulver. Durch Behandlung mit Alkalien können die Basen wieder in Freiheit gesetzt werden. Als Basen kommen folgende in Betracht: Kreatinin, die Xanthinbasen, ein basischer Farbstoff, eine nicht krystallisirbare Substanz, welche den nicht dialysirbaren basischen Antheil des Harns darzustellen scheint, und ein Körper, welcher bei 80° sich mit dem Geruch nach Harn verflüchtigt.

Gasvolumetrische Bestimmungsmethode der Chloride und Phosphate im Harn. E. Riegler[2]) empfiehlt zwei einfache, rasch ausführbare und genaue gasvolumetrische Methoden zur Bestimmung der Chloride und Phosphate im Harn. Die Chloride werden nach folgendem Princip bestimmt: Behandelt man Chlorsilber mit Hydrazinsulfat ($N_2H_4H_2SO_4$) und Natronlauge, so scheidet sich Silber aus und Stickstoff wird frei $4AgCl + N_2H_4H_2SO_4 + 6NaOH = 4Ag + 4NaCl + Na_2SO_4 + 6H_2O + N_2$. Man kann demnach aus dem Volumen des in einem Maassrohre angesammelten Stickstoffes das Gewicht des demselben entsprechenden Chlorsilbers, bezw. Chlornatriums berechnen. 28,08 Th. Stickstoff entsprechen 573,52 Th. Chlorsilber, oder 1 mg Stickstoff entspricht 8,23 mg Chlornatrium. Als Apparat verwendet man zweckmässig das Azotometer von Knop-Wagner. Die Chloride des Harns werden aus 20 cc in bekannter Weise als Chlorsilber ausgefällt. Der Niederschlag wird auf einem Filter gesammelt und das Filter sammt Niederschlag in das äussere Entwickelungsgefäss des Azotometers gebracht, worauf man noch etwa 30 cc Wasser und eine Messerspitze (etwa 0,5 g) Krystalle von Hydrazinsulfat hinzufügt; in das innere Gefässchen lässt man vorsichtig mit Hülfe einer Pipette 10 cc 10 %iger Natriumhydroxydlösung einfliessen. (In das äussere Gefäss darf keine Lauge fliessen.) Das Entwicklungsgefäss wird mit einem gut passenden Kautschukstopfen luftdicht verschlossen, durch denselben geht ein Glasrohr mit einem Glashahn, welches durch einen Kautschukschlauch mit der graduirten Bürette in Verbindung steht. Der Stickstoffgehalt wird in bekannter Weise dann ermittelt. Das Kühlgefäss, wie der hohe Glascylinder, in welchem die beiden communicirenden Büretten sich befinden, sind mit Wasser von Zimmertemperatur gefüllt. Die entwickelten

1) Chem. Ztg. 1901, 544. 2) Wien. Med. Blätter 1901, 527.

Cubikcentimeter Stickstoff werden mit dem Factor 1,102 multiplicirt, um das Gewicht desselben, ausgedrückt in Milligrammen, zu erhalten. Dieses Stickstoffgewicht wird mit dem Factor 8,23 multiplicirt, um die Menge Chlornatrium, ausgedrückt in Milligrammen, zu erhalten, welche in den 20 cc Harn enthalten sind. Um den direct abgelesenen Barometerstand auf 0° zu reduciren, zieht man bei einer Temperatur von 10 bis 12° 1 mm, bei 13 bis 19° 2 mm und bei 20 bis 25° 3 mm davon ab. Zu bemerken ist übrigens noch, dass bei eiweisshaltigem Harne vor der Bestimmung des Stickstoffes das Eiweiss durch Coaguliren und nachheriges Filtriren entfernt werden muss. Die Phosphate werden folgendermaassen bestimmt: Wird eine mit Salpetersäure angesäuerte Lösung von Silberphosphat mit Salzsäure im Ueberschuss versetzt, so entsteht Silberchlorid. 3 Moleküle Silberchlorid entsprechen einem Moleküle H_3PO_4 oder 6 Moleküle Chlorsilber entsprechen einem Moleküle P_2O_5. Die Menge Chlorsilber, welche sich nach obiger Gleichung bildet, wird nun ganz in derselben Weise wie oben gasvolumetrisch mittelst Hydrazinsulfat und Natronlauge bestimmt. Für je 1 mg Stickstoff, welcher daraus entwickelt wird, sind 3,34 mg P_2O_5 zu berechnen. Das Verfahren selbst ist folgendes: 50 cc Harn werden mit 10 cc Magnesiamixtur in bekannter Weise behandelt, der Niederschlag auf einem kleinen Filter gesammelt und letzterer solange mit Ammoniak und Wasser ausgewaschen, bis Proben des Filtrates mit Salpetersäure angesäuert und mit Silbernitratlösung versetzt keine Trübung hervorrufen. Hierauf wird derselbe mit Wasser in ein Becherglas gespült, durch Zusatz einiger Tropfen Salpetersäure gelöst und 1 g in 10 cc Wasser gelöstes Silbernitrat, sowie Ammoniak bis zur schwach alkalischen Reaction hinzugefügt. Die Mischung wird nun fünf bis zehn Minuten gekocht; nach dem Erkalten filtrirt man durch ein kleines Filterchen und spritzt den Niederschlag in einen Erlenmayer-Kolben, fügt 2 bis 2,5 cc concentrirte Salpersäure, sowie concentrirte Salzsäure im Ueberschuss hinzu (etwa 15 bis 20 Tropfen), worauf man den Kolben mit einem guten Kork verschliesst und heftig schüttelt. Der Niederschlag von Chlorsilber wird auf einem kleinen Filter gesammelt und wie oben weiter damit verfahren.

Eisenbestimmung im Harn. Nach Untersuchungen von Hoffmann[1]) über den Eisengehalt im normalen und pathologischen Menschenharn ist kein Zweifel mehr darüber möglich, dass überhaupt Eisen im Harn enthalten ist, eine Thatsache, welche lange Zeit hindurch von vielen Chemikern entschieden bestritten wurde. Vom normalen Menschen wird darnach täglich etwa 1 mg Eisen durch den Harn ausgeschieden, und zwar ist der Nachtharn eisenreicher als der Tagharn, während im pathologischen Harn, ganz besonders bei Diabetes mellitus, bei Fieber und auch anderen Krankheiten die Eisenausscheidung eine bei Weitem höhere ist.

---

1) Zeitschr. f. analyt. Chemie 1901, 78.

Zur Beseitigung der organischen Substanz, sowie zum Herauslösen des Eisens aus der organischen Verbindung im Harn empfiehlt Hoffmann Oxydation mit Salpetersäure-Ammoniumnitrat als das Zweckmässigste auf folgende Weise: 500 cc Harn werden mit 30 cc concentrirter Salpetersäure versetzt und im Literkolben auf Asbestdrahtnetz bis zu kleinem Volum eingedampft, indem man zweckmässig Glasscherben zwecks gleichmässigen Siedens beifügt. Nach dem Abkühlen setzt man 5 g Ammoniumnitrat und 20 cc concentrirte Schwefelsäure hinzu. Wegen der Neigung zum Schäumen ist einige Vorsicht nöthig. Hat sich die unter Ausstossung dicker rother Dämpfe vor sich gehende Reaction gemässigt, so erwärmt man vorsichtig. Es werden abwechselnd Mengen von etwa 3 g Ammoniumnitrat und je 5 bis 10 cc Salpetersäure und andererseits Schwefelsäure zugegeben, bis nach längerem Erwärmen keine Gelbfärbung mehr eintritt und aus der dickflüssigen, beim Erkalten meist erstarrenden Masse Schwefelsäuredämpfe entweichen. Es werden beim pathologischen Harn zur Oxydation durchschnittlich 50 cc Salpetersäure, 10 g Ammoniumnitrat und 40 cc Schwefelsäure verbraucht, normaler Harn erfordert weniger. Am schwierigsten ist die Zerstörung bei Diabetes-Harn. Nach dem Erkalten wird mit Wasser verdünnt und ammoniakalisch gemacht, indem man stets nur kleine Mengen Ammoniak zusetzt, da starke Erwärmung eintritt. Sodann setzt man Schwefelammonium zu, lässt über Nacht stehen, filtrirt, wäscht mit ammoniakalischem Wasser aus, trocknet, verascht und bringt mit Hülfe von saurem Kaliumsulfat das Eisen zur Lösung. Den Eisengehalt bestimmt man zweckmässig durch Reduction mit Zink in schwefelsaurer Lösung unter Ueberleiten von Kohlensäure. Eine Controle der vollständigen Reduction mit Rhodankalium ist zweckmässig. Der Eisengehalt des Zinks ist zu berücksichtigen; nach Angabe des Verfassers kann man als Eisengehalt des Zinks für 1 g 0,24 mg in Rechnung setzen.

Aehnliche Ergebnisse erzielte Fr. Nicola[1]), der sich auf Grund zahlreicher mit grösster Sorgfalt ausgeführter Aschenuntersuchungen dahin äussert: Der normale Harn enthält constant zu jeder Tageszeit Eisen. Die Menge desselben beträgt im Mittel 0,00075 g pro Mille, oder absolut unter Annahme einer durchschnittlichen 24stündigen Harnmenge von $1^1/_2$ l 0,00113 g. Der tiefer gefärbte Harn der Nacht enthält mehr Eisen, als der von 24 Stunden, und dieser mehr als der hellere am Morgen oder Nachmittag, ohne dass man einen Zusammenhang zwischen der Farbenintensität und dem Eisengehalt annehmen darf.

Ueber die Absorption von freiem Sauerstoff durch normalen Harn; von Berthelot[2]). Die Beziehungen, welche zwischen dem freien Sauerstoff und den Flüssigkeiten des Organismus existiren, sind bis jetzt nur beim Blut untersucht worden. Verfasser hat nunmehr den Harn in dieser Hinsicht untersucht und gefunden,

1) Chem. Centralbl. 1901. 2) Compt. rend. 131, 547.

dass derselbe in normalem Zustande freien Sauerstoff absorbirt und zwar bedeutend mehr, als der Löslichkeit von Sauerstoff in reinem Wasser entspricht. Normaler Harn verhält sich demnach wie eine reducirende Flüssigkeit, obgleich er durch die Nieren auf Kosten von arteriellem Blut secernirt wird. Dieses Resultat genügt bereits, um erkennen zu lassen, dass die Secretion des Harns durch die Nieren nicht ein rein physikalisches Phänomen von Endosmose ist, sondern dass sie einen wirklichen chemischen Vorgang darstellt. Da der durch den Harn absorbirte O die Acidität und den Harnstoffgehalt desselben nicht ändert und die im Harn gelöste Kohlensäuremenge nicht beeinflusst, so dürften sich die Oxydationsvorgänge ähnlich abspielen, wie bei verschiedenen Farbstoffen, welche, wie der Indigo, in einem reducirenden Medium durch den Sauerstoff regenerirt werden. Gestützt wird diese Ansicht durch die Beobachtung, dass in gewissen Fällen der nach den Mahlzeiten entleerte Harn fast farblos ist, nach und nach aber an der Luft sich gelb färbt. Andererseits ist die Abwesenheit von gelöstem, freiem O im Harn bemerkenswerth, dagegen enthält der normale Harn etwa 14 cc N pro l, ein Volumen, welches dem Sättigungsvermögen des reinen Wassers für N entspricht, ferner wechselnde Mengen von Kohlensäure (28—84 cc pro l), also bedeutend weniger, als dem Lösungsvermögen des reinen Wassers für Kohlensäure (etwa 900 cc bei 20°) entspricht.

Ueber das Verhalten des Jods zum Harne berichtete Marung[1]). Er hat das Verfahren von Jolles angewendet, empfiehlt aber die Angabe der Jodzahl nicht für 100 g Trockensubstanz, sondern für 1 l Harn. Die Jod absorbirenden Substanzen werden durch Kochen nicht zerstört, aber theilweise durch Kochen mit Schwefelsäure, die schon in der Kälte die Reaction stört. Essigsäure hindert die Absorption nicht, bindet vielmehr selbst Jod. Bei der Fällung mit Bleiacetat enthält sowohl Niederschlag wie Filtrat geringe Mengen Jod absorbirender Substanzen, der grössere Theil verschwindet bei den Operationen. Das Jod wird absorbirt durch Harnsäure und in kleiner Menge durch Rhodan. Das Absorptionsvermögen schwankt etwas, je nach ihrer Löslichkeit. Die Jodzahl normaler Harne schwankt zwischen 3,175 und 6,25 für 1 l und steigt bei Fleischgenuss gegenüber reiner Pflanzenkost. Die Differenzen gegenüber den Angaben von Raphael und Jolles beruhen wahrscheinlich darauf, dass diese Jodkaliumlösung benutzten, und dass Harn aus Jodat und Jodid Jod abspalten kann, was aber nicht auf salpetriger Säure beruht, da diese Eigenschaft durch Kochen nicht beeinträchtigt wird. Die Summe von Harnsäure und Rhodan genügt jedoch nicht, um die Höhe der Jodzahl zu erklären. Diabetikerharne zeigten im Allgemeinen eine Verringerung, dabei aber enorme Schwankungen in der Jodzahl. Eine besonders hohe Zahl wurde bei einer Leukämie gefunden; auch

1) Chem. Ztg. 1900, Rep. 245.

Arthritis urica und Cystinurie sind von Erhöhung der Jodzahl begleitet.

Ueber *normales Harneiweiss;* von Bellocq[1]). In der vorliegenden Abhandlung sucht Verfasser den Beweiss zu erbringen, dass der Harn wie die übrigen Flüssigkeiten des thierischen Organismus Eiweiss als normalen Bestandtheil enthält. Er führt folgende für die Richtigkeit seiner Behauptung sprechende Punkte an. — Die Ansicht, dass normaler Harn klar sei, gründet sich auf eine relative Schätzung, denn beim Abkühlen wird der Harn mehr oder weniger trübe. Wenn man den innerhalb 24 Stunden gesammelten Harn in einem Kolben sehr gelinde erwärmt, so verschwindet die gleichmässige normale Trübung und es erscheinen in der jetzt völlig klaren Flüssigkeit grosse Wolken. Am besten ist diese Erscheinung zwischen 30 und 40° zu beobachten. Man bringt in einen 300 cc-Cylinder, der sich vor einem sehr hellen, im übrigen Theil verdunkelten Fenster befindet, ein Gemisch von 50 cc normalem Harn, 7 cc einer gesättigten Citronensäurelösung und 3 cc Jodquecksilberslösung (Tanret'sches Reagens). Die Mischung erscheint klar. Lässt man aber aus einem Tropftrichter, dessen Ausflussöffnung durch einen Gummischlauch mit einem Kapillar-Tropfenzähler verbunden und der so geneigt ist, dass das untere Ende die Wandung des Cylinders berührt, normalen Harn auf das Gemisch fliessen, so breitet sich ersterer auf der specifisch schwereren Flüssigkeit aus und man erhält 2 Schichten, von denen die untere, obgleich verdünnt, trüb, die obere klar ist. Wird dieser Cylinder in Wasser von 80° getaucht, so verschwindet die Trübung weder, noch vermindert sie sich. Versetzt man in einem Cylinder 500 cc Harn mit einem sehr geringen Ueberschuss von alkoholischer, carbonatfreier Kalilauge und lässt in die Flüssigkeit, sobald sich der entstandene Niederschlag abgesetzt hat, vorsichtig grosse Krystalle von Citronensäure, einem nach den anderen (20 g), hineinfallen, so giebt sich die Gegenwart von normalem Eiweiss durch eine Trübung zu erkennen. Diese letztere Reaction hat Verfasser 14 Jahre hindurch stets mit Erfolg angestellt. Mischt man die Harnmenge von 24 Stunden mit 0,5 g Mangansuperoxyd und lässt das Gemisch 12 Stunden lang stehen, so giebt die über dem schwarzen Niederschlag stehende klare Flüssigkeit die Citronensäurereaction nicht mehr. Versetzt man den eben erwähnten schwarzen Niederschlag mit einer gesättigten Schwefligsäurelösung und zu $^1/_3$ mit 85 %igem, durch Citronensäure stark angesäuertem Alkohol, so erhält man eine weissliche, schleimige Flüssigkeit, die beim Filtriren das normale, mit Harnsäure verunreinigte Eiweiss auf dem Filter zurücklässt, während das alkoholische Filtrat durch Tannin nicht mehr gefällt wird.

Zum Nachweis von Eiweiss im Harne schreibt L. Laurent[2]) Folgendes: Wendet man Hitze allein an, so ist bei einem Albumin-

1) Journ. de Pharm. et de Chim. (6), 11, 478—82.
2) Journ. de Pharm. von E.-L. 1901, 239.

gehalt von über 2 g Albumin im Liter die Reaction deutlich und unverkennbar; ist der Albumingehalt aber geringer, so gerinnt in alkalischen Harnen das Eiweiss nicht, und in schwach saurem oder neutralem Harn lässt sich nicht genau entscheiden, ob ein entstandener Niederschlag wirklich Eiweiss ist oder aus Phosphaten besteht. Es empfiehlt sich daher, folgendermaassen zu verfahren: Zunächst arbeite man ausschliesslich mit filtrirtem Harn; dabei zeigen sich I. bei reichlichem Eiweissgehalt folgende Reactionen: a) bei 100° ein Gerinnsel; — b) bei Harn und einigen Tropfen starker Essigsäure und Kaliumferrocyanür (einige Tropfen) ein Gerinnsel; — c) bei Harn und Chlornatrium und starker Essigsäure beim Kochen ein Gerinnsel; — d) bei Harn, ohne Zusatz gekocht, mit Salpetersäure (nicht weiterkochen) ein bleibendes Gerinnsel; — e) bei Harn, der im Reagensglas vorsichtig mit Salpetersäure überschichtet worden ist, ein weisser Ring an der Berührungsstelle der beiden Flüssigkeiten. — II. bei geringerem Eiweissgehalt folgende Reactionen: Bei Anwendung von Hitze allein kann die Ausscheidung von Eiweissstoffen, ferner aber auch von Phosphaten herrühren. Ist auf Zusatz von Säure die Ausscheidung beständig, so kann dieselbe ausser Albumin auch Albumose, Mucin, Harnsäure, Harzsäure (aus Cubebenextract, Copaïvabalsam, Santelöl u. s. w.) anzeigen. Zur besseren Unterscheidung dieser Stoffe dient folgendes Verfahren: Zum Harn fügt man einige Tropfen starke Essigsäure und theilt das Gemisch für zwei Untersuchungen a und b: a) wird ruhig bei Seite gestellt; — b) erhält einen Zusatz von einigen Tropfen 5 %iger Ferrocyankaliumlösung, worauf sich ein Gerinnsel bildet. Hierzu sei Folgendes bemerkt: 1) Wenn sich Probe a trübt, so enthält der Harn Nucleoalbumine, Mucin, oder von den oben erwähnten Säuren. In diesem Falle lässt man die Probe eine Stunde lang absetzen, filtrirt dann wieder und setzt schliesslich Ferrocyankaliumlösung zu; entsteht dann ein Gerinnsel, so ist es Albumin. 2. Dieses letzte Gerinnsel durch die essigsaure Ferrocyankaliumlösung könnte auch durch Albumose verursacht sein, dann verschwindet es wieder beim Kochen oder auf Zusatz von Chlornatrium 1 : 200. — III. Wenn man Harn und starke Essigsäure und Chlornatriumlösung (1 : 200) kochen lässt, und es entsteht ein Gerinnsel, so ist es Eiweiss. Albumosen bleiben in der heissen Flüssigkeit in Lösung, Mucin wird nicht niedergeschlagen und die Säuren zweifellos auch nicht. — IV. Wenn man den Harn kochen lässt, ohne dass man sich um etwa gebildete Ausscheidungen kümmert und dann Salpetersäure zusetzt, so deutet eine bleibende Ausscheidung auf Eiweiss. Hierzu ist zu bemerken: Albumosen und Mucin bleiben gelöst; Harnsäure wird niedergeschlagen, bildet aber keine flockige Ausscheidung (in zweifelhaften Fällen giebt auch der folgende Versuch V hier Aufschluss). Harzsäuren werden zwar ev. auch ausgeschieden, schwimmen aber auf der Oberfläche und sind, wenn man sie mit etwas Alkohol überschichtet, in demselben leicht löslich. — V. Wenn man in ein reichlich grosses Glasgefäss

entsprechend viel Harn giesst und denselben dann, ohne zu erwärmen, mit Salpetersäure überschichtet, so erhält man, wenn der Harn eiweisshaltig ist, an der Berührungsstelle der beiden Flüssigkeiten einen deutlich abgrenzenden Ring. In diesem Falle können Albumosen, Mucin und Harzsäuren ebenfalls ausgeschieden sein; dies lässt sich durch die unter I b, c und d angegebenen Reactionen ermitteln. Ausgeschiedene Harnsäure lässt sich nachweisen, indem man den Harn (1 : 10) verdünnt und den unter e angegebenen Versuch wiederholt; Harnsäure kann dann keine Trübung mehr hervorrufen, sodass ausschliesslich Albumin niedergeschlagen wird.

Zum Nachweis von Eiweiss im Harn mittelst Salpetersäure empfiehlt E. Stedem folgendes, seinerzeit von Napoleon Boston angegebene Verfahren. Man saugt den Harn in eine Kapillarröhre, wischt dieselbe aussen sorgfältig ab, verschliesst sie oben mit dem Finger und taucht sie dann in die in einem Reagensglase befindliche kalte Salpetersäure. Entfernt man nun den Finger von der oberen Oeffnung der engen Röhre, so dringt die specifisch schwerere Säure in dieselbe ein, drängt den Harn nach oben und bildet, sofern derselbe eiweisshaltig war, an der Berührungsfläche die bekannte milchig trübe Zone, die am besten vor einem blauen oder schwarzen Papier zu beobachten ist[1]).

Ueber die *Fällbarkeit von Eiweiss im Harn durch Anwendung von Klärmitteln* hat B. Grützner[2]) Versuche angestellt. Dieselben erstreckten sich auf Magnesia usta, Aluminiumhydroxyd, Talkum, Bleisuperoxyd und Kieselguhr und führten zu dem Ergebniss, dass alle diese Klärmittel Eiweiss ausfällen und deshalb Verluste bedingen. Die Verluste sind aber bei Anwendung von Kieselguhr selbst beim Schütteln des Harns mit 1/2 % desselben so gering, dass sie für gewöhnlich nicht in Betracht kommen. Für ganz exacte Bestimmungen empfiehlt es sich aber, auch von der Verwendung des Kieselguhr abzusehen und den Harn nur gut absetzen zu lassen und durch bestes Filtrirpapier zu filtriren. Wenn nötig wird die Filtration mehrmals wiederholt. Gute Dienste leistet auch zum Brei zerschütteltes und wieder getrocknetes Fliesspapier.

Hierzu bemerkt Schweissinger[3]), von welchem Kieselguhr zur Klärung zuerst empfohlen wurde, dass zur Klärung von 25 bis 50 cc Harn genügt, wenn man 5 cg Kieselguhr auf das Filter bringt, und dass die dadurch verloren gehende Menge Eiweiss keinesfalls in Betracht kommt.

Salicylsulfosäure, welche von verschiedenen Seiten zum *Nachweis von Eiweiss* im Harn neuerdings wieder empfohlen wurde, stellt man nach G. Roch[4]) in Lösung einfach auf die Weise dar, dass man 13 g Salicylsäure und 20 g reiner Schwefelsäure in einem Kolben über freier Flamme allmählich bis zum Sieden er-

1) Pharm. Ztg. 1901, 889. 2) Ebenda, 77.
3) Pharm. Centralh. 1901. 104. 4) Pharm. Centralh. 1901, 393.

hitzt. Die Flüssigkeit erstarrt beim Erkalten krystallinisch. Auf Zusatz von 67 g Wasser erhält man eine etwas bräunlich gefärbte, 20 %ige Lösung von Salicylsulfosäure, welche allerdings auch noch etwa 10 % freie Schwefelsäure enthält. Letztere beeinträchtigt die Eiweissreaction in keiner Weise.

Zum *Nachweis von Eiweiss im Harn* sind nach C. Strzyzowski[1]) die Alkalipersulfate, namentlich das Ammoniumpersulfat sehr geeignet. Das Eiweiss wird sowohl aus saurem wie aus alkalischem Harn gefällt und veranlasst beim Ueberschichten die Bildung einer weissgrauen, trüben Zone.

Zum Nachweis geringster Eiweissspuren im Harn; von A. Praum[2]). Zum Nachweis ganz geringer Eiweissmengen im Harn, welche nur minimale Trübungen bei der Untersuchung hervorrufen, verfährt Praum folgendermaassen. Einige Cubikcentimeter Harn werden in ein Reagensglas filtrirt, mit einigen Tropfen concentrirter Sulfosalicylsäurelösung versetzt und so vorsichtig wie möglich gemischt. Darauf wird das Trichterchen wieder aufgesetzt und noch etwas Harn filtrirt und zwar so, dass das Filtrat an der Wand des Reagensglases herablaufend sich dem durch Zusatz des Reagens specifisch schwerer gewordenen ersten Filtrat überschichten kann. Man hat so den mit dem Reagens gemischten Harn und den Vergleichsharn in ein und demselben Glase übereinanderstehend und kann mit Sicherheit Trübungen feststellen, die man auf andere Weise vielleicht überhaupt nicht wahrgenommen hätte.

Peptonnachweis in Harn und Faeces; von O. Freund[3]). Urobilin, das Biuretreaction geben und dadurch Pepton vortäuschen kann, lässt sich durch eine Combination von Bleiacetatfällungen beseitigen, ohne dass ein wesentlicher Verlust an Albumosen eintritt, während die bisher übliche Fällung mit Ammoniumsulfat etc. die Empfindlichkeit der Biuretreaction beeinträchtigen kann. Man säuert mit Essigsäure an, fällt mit Bleiacetat, kocht auf, filtrirt noch warm, erzeugt im Filtrate durch Zusatz von Lauge einen Niederschlag von Bleioxydhydrat und filtrirt wieder.

Die *quantitative Bestimmung des Zuckers* lässt sich nach Pavy[4]) sehr bequem mit einer Mannit und Glycerin enthaltenden Kupferlösung ausführen. Die Lösung besitzt folgende Zusammensetzung: Kupfersulfat 4,158 g, Mannit 10 g, Kalihydrat 20,4 g, Ammoniak (spec. Gew. 0,880) 300 g, Glycerin 50 g, Wasser zu 1000 cc. Zuerst löst man das Kupfersulfat in Wasser und fügt Mannit und Glycerin hinzu. Darauf mischt man mit der erkalteten Lösung des Aetzkalis in Wasser, setzt das Ammoniak hinzu, filtrirt und füllt mit Wasser auf. 25 cc der Lösung werden durch 15 mg Traubenzucker reducirt. Bei der Ausführung der Bestimmung wird die blaue Flüssigkeit in einen Glaskolben schwach

1) Chem. Ztg. 1900, 147. 2) Dtsch. med. Wchsch. 1901, S. 220.
3) Centralbl. f. inn. Med. 1901, 647; d. Chem. Rep. 1901, 221.
4) Schweiz. Wchschr. f. Chem. u. Pharm. 1901, 321.

siedend erhalten und der Harn tropfenweise in Zwischenräumen von 2—3 Minuten einfliessen lassen. Sobald die zuerst dunkler gewordene Flüssigkeit heller wird, hört man mit dem Zusatz auf. Nach kurzem Sieden entfärbt sich dann die Flüssigkeit vollständig.

Zur *quantitativen Bestimmung des Zuckers* nach der Methode von Lehmann, nach welcher im Filtrat die Menge des nicht reducirten Kupfers bestimmt wird, bemerkte O. Goetzel-Albers[1]), dass es nöthig sei, sowohl die verdünnte zur Einstellung zu benutzende Fehlingsche Lösung, als auch die theilweise reducirte Lösung durch Filter von gleicher Grösse zu filtriren, da das Papier Kupfer zurückhält, wodurch Fehler bis zu 0,4 % entstehen können.

Um die *reducirende Wirkung des Kreatinins und der Glykuronsäure bei der Fehlingschen Zuckerprobe* aufzuheben, ist es nach Drechsel[2]) erforderlich, möglichst verdünnte Lösungen anzuwenden, indem man 10 Tropfen des mit Natronlauge alkalisch gemachten filtrirten Urins mit 20 Tropfen Fehlingscher Lösung und 10 cc Wasser versetzt und dann zum Sieden erhitzt. In dieser Verdünnung üben Kreatinin und Glykuronsäure keinen reducirenden Einfluss mehr aus.

Nach Cipollina[3]) ist das *Kreatinin*, selbst wenn es nur in sehr geringen Mengen vorhanden ist, im Stande, bei der *Bestimmung des Zuckers* mittest Fehling'scher Lösung das Auftreten eines orangefarbenen oder gelben Niederschlages von Kupferoxydulhydrat, statt von rothem Kupferoxydul zu veranlassen. Diese Wirkung des Kreatinins wird durch grösseren Ueberschuss an Alkali vielleicht aufgehoben, wobei ein Uebergang des Kreatinins in Kreatin nicht ausgeschlossen erscheint. Aehnlich wie das Kreatinin wirken auch andere verwandte Körper, wie z. B. Guanidin, Glykocyanin und Glykocyanidin, sowie auch Gährungsmilchsäure, Isobuttersäure und Asparaginsäure.

Zum *Nachweis von Zucker* empfiehlt Sollmann[4]) die Anwendung von Kobalt- oder Nickelsalzen. Bei der apfelgrünen Nickellösung tritt ein Umschlag in Kanariengelb, bei der blaugrünen Kobaltlösung ein solcher in Röthlichbraun ein. Nach Duyk[5]) entsteht beim Kochen einer alkalischen Nickelsalzlösung mit reducirenden Zuckerarten ein Niederschlag von Nickeloxydul, dessen Farbe zwischen braun und tiefschwarz schwankt. Die Reaction soll sehr empfindlich sein und den Nachweis der geringsten Spuren von Zucker ermöglichen. Zur Herstellung der Lösung mischt man 20 %ige Nickelsulfatlösung mit Natronlauge zu gleichen Theilen.

Ueber den Nachweis von Zucker im Harn; von A. Cipollina[6]). Verf. hat auf Veranlassung von E. Salkowski die Methode Lamannas zur Bestimmung des Zuckers im Harn nachgeprüft und empfiehlt, folgendermaassen zu verfahren: Man giesst in ein Reagensglas 5 Tropfen reines Phenylhydrazin, $^1/_2$ cc Eisessig oder

1) Pharm. Ztg. 1901, 156. 2) Schweiz. Wchschr. f. Chem. u. Pharm. 1901, 227. 3) D med. Wchschr. 1901, 440.
4) Wien. Med. Pr. 1901, 1162. 5) Pharm. Centralh. 1901, 618.
6) Dtsch. med. Wchschr. 1901, S. 334.

1 cc 50 %ige Essigsäure und 4 cc Urin. Die Mischung kocht man ungefähr eine Minute über einer kleinen Flamme unter fortwährendem Schütteln, fügt 4—5 Tropfen Natronlauge vom spec. Gew. 1,16 hinzu, sodass die Flüssigkeit sauer bleibt und lässt erkalten. Bei Anwesenheit von Zucker bilden sich die Osazonkrystalle, die Schnelligkeit der Krystallbildung hängt vom specifischen Gewichte des Urins ab. In den Urinen mit niedrigem specifischen Gewichte bilden sich in wenigen Minuten charakteristische Krystalle, auch wenn die Zuckermenge 0,05 % nicht übersteigt. In Urinen mit hohem specifischen Gewichte bilden sich eigenthümliche, glänzende, helle, gelbe Kugeln, welche sich beim Stehen in Stechapfelformen umwandeln, erst nach 20 Minuten oder 1/2 Stunde bemerkt man Krystallrosetten; mitunter bleibt man auch in seinem Urtheil zweifelhaft. In Urinen mit mehr als 0,2 % Zucker erfolgt die Bildung von Glucosazonkrystallen in wenigen Minuten. Das Vorhandensein von pathologischen Zuckermengen kann man nur dann ausschliessen, wenn die Phenylhydrazinprobe sich nach einer Stunde als negativ erweist.

Zum *Nachweis von Zucker in eiweisshaltigem Harn* ist nach A. Jolles[1]) die Phenylhydrazinprobe nicht geeignet und es ist um Täuschungen auszuschliessen nöthig, das Eiweiss vorher zu entfernen.

Zur *quantitativen Bestimmung kleinster Mengen von Zucker im Harn* lässt sich nach Raimann[2]) folgende Methode anwenden: 500 cc des Harns werden mit 100 cc einer 25 %igen Bleiacetatlösung behandelt, filtrirt und der Bleiüberschuss durch Schwefelwasserstoff entfernt. Zugleich lässt man weitere 500 cc Harn 24 Stunden lang bei 34° C. mit Hefe vergähren und behandelt die vergohrene Flüssigkeit mit Bleiacetat und mit Schwefelwasserstoff. Je 450 cc der bleifreien Filtrate werden auf ca. 100 cc eingedampft, hierauf auf 120 cc aufgefüllt und filtrirt. Zur weiteren Arbeit erhitzt man je 100 cc des 312,5 cc des ursprünglichen Harnes entsprechenden Filtrates 1 1/2 Stunden lang mit 3 cc Phenylhydrazin und 5 cc Eisessig auf dem Wasserbade, filtrirt den Niederschlag nach 12 Stunden auf ein gewogenes Filter und trocknet schliesslich bei einer unter 112° C. liegenden Temperatur. Multiplicirt man die Differenz beider Filter sammt Niederschlag mit 0,329, so erfährt man direct den Procentgehalt des Harns an Zucker.

Eine neue empfindliche Zuckerprobe; von E. Riegler[3]). Man giebt in ein kleines flaches Porcellanschälchen von etwa 3 cm Durchmesser eine Messerspitze (0,1 g) reines salzsaures Phenylhydrazin, eine Messerspitze krystallisirtes Natriumacetat (0,5 g), giesst darauf 20 Tropfen (1 cc) Zuckerlösung und erhitzt, indem man das Schälchen mit einer Tiegelzange fasst, über einer Spiritus-

1) Ztschr. d. Allg. Oesterr. Ap.-Ver. 1901, No. 10.
2) Ztschr. analyt. Chem. 1901, Heft 6; Chem. Ztg. 1901, Rep. 221.
3) Dtsch. med. Wchschr. 1901, 40.

lampe, bis alles gelöst ist und ins Sieden geräth. Alsdann stellt man das Schälchen auf den Tisch und lässt 20 bis 30 Tropfen 10 %iger Natronlauge (am besten aus einem Tropfglase) zufliessen, ohne das Schälchen zu bewegen. Es wird nun entweder nach einigen Secunden oder nach etwa fünf Minuten die Flüssigkeit rothviolett gefärbt erscheinen, selbst wenn die Zuckerlösung nicht mehr als 0,005 % Zucker enthält. Ist kein Zucker vorhanden, so tritt eine schwache Rosafärbung erst nach $\frac{1}{4}$—$\frac{1}{2}$ Stunde ein. Genau in derselben Weise verfährt man, um Zucker im Harn nachzuweisen, nur muss man hier das Eintreten der rothvioletten Farbe schon innerhalb einer Minute wahrnehmen, um auf pathologische Zuckermengen zu schliessen. Die Zuckerreaction kommt aber, wie Verf. gefunden hat, auch anderen Aldehyden zu. Diese dürfen natürlich bei einer Prüfung auf Zucker nicht anwesend sein.

Bestimmung der Glucose in Methylenblau enthaltendem Harn; von Patein[1]. Dem Verfasser wurde ein Harn zur Prüfung auf Zuckergehalt übersandt, der sich beim Stehen an der Luft blau färbte, so dass eine directe Bestimmung mit Fehling'scher Lösung nicht ausführbar war. Eine Entfärbung war nur mittelst Quecksilbernitrats möglich. Die Blaufärbung war auf die Darreichung von Methylenblau zurückzuführen.

Zum *Nachweis von Zucker mittelst der Nitropropioltabletten* verfährt man nach v. Gebhardt[2]) am zweckmässigsten in der Weise, dass man 10—15 Tropfen des Harns mit 10 cc Wasser verdünnt, dann eine Tablette hinzufügt und nun 2—4 Minuten vorsichtig erwärmt. Die Flüssigkeit wird bei Anwesenheit von Zucker durch die Bildung von Indigo zuerst grünlich, dann dunkelblau. Bei Anwesenheit sehr geringer Mengen von Zucker, welche keine deutliche Färbung mehr erzeugen, kann man den entstandenen Indigo noch nachweisen, wenn man die Flüssigkeit mit Chloroform schüttelt, welches den Indigo aufnimmt und mehr oder weniger gefärbt wird.

Pentosenachweis mittelst Orcin und Salzsäure. Bei der Orcinreaction nach Tollens, einer empfindlichen Reaction auf Pentosen, muss man nach Umber[3]) die Anwendung von Filterpapier, Leinwand und Colirtücher vermeiden und an Stelle derselben Filter von Glaswolle oder Asbest benutzen. Die Tollens'sche Reaction beruht, wie man allgemein annimmt, auf der Bildung von Furfurol, welches beim Kochen mit Orcin und Salzsäure einen grünen Farbstoff liefert, der beim Schütteln mit Amylalkohol leicht von demselben aufgenommen wird. Dieselbe Färbung entsteht, wenn man Filterpapier in derselben Weise behandelt. Es müssen daher in letzterem Substanzen pentoseartiger Natur enthalten sein, welche in die Filtrate übergehen und beim Arbeiten zu falschen Schlussfolgerungen führen können.

Acetonnachweis im Harn. Von Froehner[4]) wurde folgende

---

1) Chem. Ztg. 1901, Rep. 68. 2) Münch. med. Wchschr. 1901, 24.
3) Berl. klin. Wchschr. 1901, 87. 4) Deutsch. Med. Woch. 1901, 79.

einfache Methode zum Nachweis vom Aceton im Harn mitgetheilt. 500 cc Harn werden mit Essigsäure angesäuert und ungefähr 5 cc davon abdestillirt. Im Destillat wird ein Krystall Hydroxylaminhydrochlorid gelöst, die Lösung mit Chlorkalklösung versetzt und mit wenig Aether ausgeschüttelt. Derselbe ist noch erkennbar blau gefärbt, wenn 0,001 g Aceton in dem Destillat enthalten ist.

Eine neue Reaction des Acetons theilte Sternberg[1]) mit. Säuert man eine wässerige Acetonlösung mit einigen Tropfen Phosphorsäure an und fügt kleine Mengen einer Kupfersulfatlösung und einer Jodjodkaliumlösung hinzu, so entsteht eine bräunliche, wolkige Trübung; beim Erwärmen entfärbt sich die Flüssigkeit, und es scheidet sich ein reichlicher grauweiser Niederschlag aus. Derselbe ist feinpulverig und enthält Jod und Kupfer in organischer Verbindung. In Wasser ist er fast unlöslich. Die Reaction ist sehr empfindlich. Alkohol giebt eine ähnliche Reaction, aber erst nach längerem Kochen und mit spärlichem Niederschlag. Zum Nachweis von Aceton im Harn ist das Destillat derselben zu benutzen.

Eine neue Methode zum sicheren Nachweis von Acetessigsäure im Harn; von S. Lipliawsky[2]). Durch eine Modification ist es Verfasser gelungen, die Empfindlichkeit der Arnold'schen Methode zum Nachweise von Acetessigsäure ganz erheblich zu steigern. Es werden zunächst, wie es auch Arnold angiebt, zwei Lösungen bereitet: I. Eine 1 %ige Lösung von Paramidoacetophenon (zur leichteren Löslichkeit werden 2 cc concentrirter Salzsäure zugesetzt, das Ganze wird stark durchgeschüttelt). II. Eine 1 %ige Kaliumnitritlösung. 6 cc der ersten und 3 cc der zweiten Lösung werden mit dem gleichen Volumen Harn versetzt, ein Tropfen Ammoniak wird hinzugefügt und das Ganze energisch durchgeschüttelt, wobei eine ziegelrothe Färbung entsteht. Von dieser Mischung nimmt man — je nach Gehalt des Harns an Acetessigsäure — 10 Tropfen bis 2 cc und setzt etwa 15—20 cc concentrirter Salzsäure, 3 cc Chloroform und 2—4 Tropfen Eisenchloridlösung hinzu. Mit dem zugekorkten Reagensglase mache man nun ganz vorsichtige Hinundherbewegungen, um eine Emulgirung des Chloroforms zu vermeiden. Wenn man auf diese Weise behutsam vorgeht, so sieht man nach ½—1 Minute selbst bei sehr geringen Spuren von Acetessigsäure das Chloroform einen charakteristischen violetten Farbenton annehmen, während es sich bei Abwesenheit von Acetessigsäure gelblich oder schwach röthlich färbt. Die erwähnte violette Farbe zeichnet sich durch eine wochenlange Lichtbeständigkeit aus. Die Probe ist noch bei einer Verdünnung von 1 : 40000 empfindlich. Salicylsäure sowie sonstige Arzneimittel beeinflussen diese Reaction nicht, rufen auch keinen ähnlichen Farbenton hervor. Erwähnt sei noch, dass man vor Anstellung der Reaction den zu untersuchenden Harn und die Paramidoacetophenonlösung durchschüttelt.

---

1) Chem. Ztg. 1901, Rep. 181. 2) Dtsch. med. Wchschr. 1901, S. 151.

Zum Nachweis von Gallenfarbstoffen im Harn. Eine einfache Reaction zum Nachweis von Gallenfarbstoffen im Harn, die höchst wahrscheinlich auf physikalischen Vorgängen beruht, wurde von Haycraft[1]) angegeben. Dieselbe beruht darauf, dass man auf die Flüssigkeit Sulfur sublimatum streut. Ist Galle vorhanden, so senkt sich der Schwefel sofort vollständig auf den Boden des Gefässes, während er bei Abwesenheit von Galle oben bleibt oder sich nur langsam senkt. Die Reaction tritt nach einer Minute bei einer 1000fachen, nach 10 Minuten noch bei einer 4000fachen Verdünnung ein. Zu beobachten ist jedoch, dass auch bei Anwesenheit von Essigsäure, Karbolsäure, Alkohol, Terpentinöl, Benzin, Chloroform, Aether, Anilinwasser, Seife und Xylol der Schwefel zu Boden sinkt. Prüft man daher Harn auf Gallenbestandtheile, so muss man sich vorher vergewissern, dass diese Stoffe in demselben nicht vorhanden sind.

Eine einfache, sehr empfindliche Probe auf Galle im Harn und in den Faeces. Klar filtrirter alkoholischer Auszug der Faeces oder klarer Harn wird nach Angabe von Bartley[2]) salzsauer gemacht und mit einigen Tropfen Eisenchlorid versetzt, worauf sogleich Grünfärbung entsteht. Ist der Harn indoxylhaltig, so tritt Blaufärbung auf durch Indigobildung. Man schüttelt deshalb mit Chloroform aus, die Blaufärbung geht dann in letzteres über, worauf, sobald Galle vorhanden ist, die Grünfärbung hervortritt.

Der Nachweis von Indican im Harn lässt sich nach einer kritischen Studie von C. Strzyzowski[3]) am sichersten und bequemsten mittelst Kaliumchlorats führen: Zu 20 cc von dem auf Indican zu prüfenden Harne werden, falls dessen specifisches Gewicht grösser als 1,015 ist, 10 cc, falls es dagegen ebenso gross oder kleiner als 1,015 ist, bloss 5 cc einer 10 %igen neutralen Bleizuckerlösung hinzugesetzt und in letzterem Falle durch Zusatz von 5 cc Wasser die Flüssigkeit auf 30 cc gebracht und durch ein trocknes Filter filtrirt. 15 cc von dem klaren Filtrate, die genau 10 cc Harn entsprechen, werden zuerst mit einem Tropfen einer 1 %igen $KClO_3$-Lösung, von der 2 Tropfen etwa 1 mg $KClO_3$ entsprechen, sodann mit 5 cc Chloroform und schliesslich mit 15 cc reiner, rauchender Salzsäure (spec. Gew. 1,19) versetzt und öfters kräftig geschüttelt. In 10—15 Minuten ist die Maximalfärbung erreicht. Ist das sich hierbei stets rasch und klar am Boden absetzende Chloroform deutlich blau gefärbt, so kann, um eine event. noch unoxydirt zurückgebliebene Indoxylmenge in Indigo zu überführen, ein zweiter resp. dritter Tropfen von der $KClO_3$-Lösung noch hinzugesetzt werden, worauf die Flüssigkeit sofort zu schütteln ist. In der Regel genügt aber schon ein Tropfen (= 0,5 mg $KClO_3$), ohne dass dadurch das in den 10 cc Harn selbst in kleinster Menge vorkommende Indoxyl über Indigotin hinaus oxydirt wird. Aus der Intensität der Färbung der

1) Deutsch. Med. Ztg. 1901, 265. 2) Pharm. Rundschr. 1901, 289.
3) Oesterr. Chem.-Ztg. 1901, No. 20; d. Pharm. Ztg. 1901, 889.

auf diese Weise erzielten Chloroform-Indigolösung, welche selbstredend auch für qantitative Bestimmungen dienen kann, lässt sich, unter Zugrundelegung einer 24stündigen Harnmenge und wenn man dazu den Stoffwechsel und die Ernährungsweise des Patienten in Erwägung zieht, ziemlich genau entscheiden, ob man es mit normaler oder anormaler Indicanausscheidung zu thun hat.

Zur Bestimmung von Indican im Harn empfiehlt Bouma[1]) folgendes Verfahren. Der Harn wird mit $^1/_{10}$ seines Volumens Bleiessig gefällt und das klare Filtrat mit dem gleichen Volumen Isatinsalzsäure (20 mg Isatin auf 1 L) $^1/_4$ Stunde auf dem Wasserbade erhitzt, dann abgekühlt und mit Chloroform ausgeschüttelt. Man kann diese Reaction mit kleinen Mengen ausführen und die rothe Chloroformlösung colorimetrisch mit solchen von bekanntem Gehalte vergleichen und dadurch den Indicangehalt bestimmen, oder man trennt die Chloroformlösung von der wässerigen Flüssigkeit, destillirt das Chloroform ab und trocknet den Rückstand zwei Stunden bei 110° C., zieht ihn so lange mit heissem Wasser zur Entfernung des überschüssigen Isatins aus, bis das Wasser nicht mehr reducirt, versetzt den getrockneten Rückstand mit Schwefelsäure und titrirt ihn als Indigrothdisulfosäure mit Chamäleonlösung.

Nachweis von Indican in jodhaltigem Harn. Liegen Harnproben zur Untersuchung auf Indican von Personen vor, die Jodkalium, Jodipin oder andere Jodpräparate genommen haben, so ist das Chloroform nach Angaben von Kühn[2]) völlig roth bis violett gefärbt, wobei es gleich ist, ob die Untersuchung nach Jaffé oder nach Obermayer angestellt wird. Schon ein geringer Jodgehalt vermag die Indicanreaction in empfindlicher Weise zu stören. Es genügt schon ein Tropfen einer 10%igen Natriumthiosulfatlösung (= 0,005), um bei einem Jod im Verhältnis von 1:1000 enthaltenden Indicanharn das Jod zu binden, sowie das Verschwinden der Violettfärbung und das Hervortreten der Indigofärbung zu erzielen.

Die quantitative Bestimmung des Indicans im Harn lässt sich nach Wolowski[3]) unter Benutzung des Jaffé'schen Princips für klinische Zwecke mit ausreichender Genauigkeit in folgender Weise vornehmen. Es werden in mehrere Reagensgläser je 5 cc nöthigenfalls mit Wasser verdünnten und von Eiweiss befreiten, mit Bleizucker entfärbten Harns gegeben, mit variirenden Mengen einer 1%igen und einer 1 promilligen Chlorkalklösung, dann mit 5 cc Salzsäure (spec. Gew. 1,19) und nach Abkühlung mit 1 cc Chloroform versetzt. So wird die Chlorkalkmenge ermittelt, bei welcher das Maximum an Färbung eintritt, und hieraus die Indicanmenge berechnet, welche im Verhältniss zu dem mittelst des Häser'schen Coefficienten zu ermittelnden Gesammtgehalt an festen Stoffen ausgedrückt wird.

1) Chem. Ztg. 1901, Rep. 131.
2) Münch. Med. Wochenschr. 1901, 53.
3) D. Med. Wschr. 1901, Nr. 2.

Ueber die rothen Harnfarbstoffe berichtete Maillard[1]). Die Spaltung der Indoxylderivate im Harn erzeugt bei augenblicklicher Oxydation Indigotin, bei langsamer Oxydation Indirubin. Zwischen dem rothen Farbstoff des Harns und dem Indirubin der Pflanzen besteht kein Unterschied. Hieraus folgt, dass 1. die rothe in Chloroform lösliche Substanz, welche im Harn an der Luft durch Einwirkung von Salzsäure entsteht, Indirubin ist; 2. sie kommt aus denselben indoxylartigen Chromogenen wie das Indigblau, welches sie vollständig ersetzen kann; 3. sind daher die Bestimmungsmethoden der Indoxylderivate, welche nur auf Bestimmung des Indigblaus beruhen, fehlerhaft.

Nachweis von Blutfarbstoff im Harn; von O. Rossel[2]). Man säuert den zu untersuchenden Harn mit Essigsäure stark an und schüttelt ihn mit dem gleichen Volumen Aether. Bildet sich infolge grösseren Eiweissgehaltes eine Emulsion, so beschleunigt man die Abscheidung des Aethers durch Abkühlen in Eiswasser oder durch Zusatz einiger Tropfen Alkohol. Der Aetherauszug wird alsdann in ein Reagensglas gegeben, das einige Tropfen Wasser enthält, mit 15—30 Tropfen altem Terpentinöl oder 5—10 Tropfen frischem Wasserstoffsuperoxyd versetzt, leicht geschüttelt, 10—20 Tropfen einer etwa 2 %igen Barbados-Aloïnlösung (in Weingeist) hinzugefügt und stark geschüttelt. Selbst wenn der Harn nur so geringe Spuren von Blutfarbstoff enthält, dass sie sich spectroscopisch nicht nachweisen lassen, tritt eine deutliche Röthung der wässrigen Schicht in 1—3 Minuten auf.

Ueber die häufigste Ursache des blauen oder grünen Harns; von F. Parkes Weber[3]). Die blaue oder grüne Färbung des Harns wird nach Weber am häufigsten durch Methylenblau erzeugt, das in England nicht selten zur Färbung billiger Zuckerwaren verwendet wird. Schluckt man Methylenblau, so wird der Urin schon nach einer Stunde hellgrün, später dunkler und schliesslich blau. Die Blaufärbung hält 3—4 Tage an, wird dann intermittirend (Morgenurin am stärksten gefärbt) und verschwindet schliesslich ganz. Derartige Urine färben Fliess- und Schreibpapier blau. Kochen verstärkt gewöhnlich ebenso wie Zusatz von Essigsäure die Farbe. Fügt man zu dem nicht gekochten Urin Kalilauge, so verschwindet die blaue Farbe ebenso wie beim Kochen mit Salpeter- oder Salzsäure. Beim Neutralisiren erscheint die Farbe wieder. In Aether geht der Farbstoff nicht über, wohl aber in Chloroform. Lebende Organismen zerstören das Methylenblau; so entfärbt sich der Urin bei Fäulniss, nur die oberste Schicht bleibt blau infolge der Sauerstoffwirkung der Luft. Ausser blauen Urinen findet man gelegentlich einen rosafarbenen, der durch mit Eosin gefärbte Zuckerwaaren verursacht wird.

Der nach dem Einnehmen von Pyramidon im Harn auf-

1) Chem. Ztg. 1901, 415.
2) Schweiz. Wchschr. f. Chem. u. Pharm. 1901, 557.
3) Lancet, 14. 9. 01; durch Münch. med. Wchschr. 1901, 1894.

tretende rothe Farbstoff ist nach Untersuchungen von M. Jaffe[1]) identisch mit der von Knorr dargestellten *Rubazonsäure*. Letztere entsteht durch Oxydation von 1-Phenyl-3methyl-4amino-5pyrazolon, von welchem sich das Pyramidon durch Ersatz der Wasserstoffatome der Amidogruppe durch Methylgruppen ableitet.

Nachweis von Urobilin im Harn; von Roman und Dellen[2]). In einem Scheidetrichter schüttelt man 100 cc Harn mit 8—10 Tropfen Salzsäure und 20 cc Chloroform und lässt einige Zeit stehen, bis sich die Flüssigkeitsschichten getrennt haben. Man lässt dann 2 cc der Chloroformschicht ablaufen und überschichtet dieselben mit 4 cc einer Lösung von 1,0 g Zinkacetat in 1 Liter Alkohol von 95 %. An der Berührungsfläche beider Flüssigkeiten zeigt sich bei Gegenwart von Urobilin ein grüner Ring, beim Mischen nimmt die Flüssigkeit eine grüne Fluorescenz an und erscheint dann rosenroth gefärbt.

Beim Nachweis des Bilirubins im Harn mittelst der Ehrlich'schen Diazoreaction hat Pröscher[3]) gefunden, dass die charakteristische Färbung gerade in icterischen Harnen durch einen gelben bis rothbraunen Farbstoff verdeckt wird, dessen Bildung auf eine andere in solchen Harnen auftretende Substanz zurückzuführen ist. Zur Vermeidung dieses Hindernisses werden 10 cc Harn mit Ammonsulfat gesättigt, der die Farbstoffe enthaltende Niederschlag auf ein kleines Faltenfilter gebracht und noch feucht mit 90 %igem Alkohol extrahirt. Der Alkoholauszug wird stark angesäuert und mit der Diazolösung versetzt. Dann tritt bei Gegenwart von Bilirubin die Blaufärbung ein, die durch Zusatz von Alkali durch Roth in Grün übergeht. Die Reaction ist auch zum Nachweis von Bilirubin im Blutserum verwendbar, wenn man das Serumeiweiss mit Alkohol ausfällt, das Filtrat ansäuert und mit der Diazolösung versetzt.

Die Beeinflussung der Ehrlich'schen Diazoreaction tritt nach Burghart[4]) durch Jodalkalien und besonders durch Phenole ein, welche zu dem Reagens stärkere Affinität zeigen, als die die Reaction hervorrufenden Substanzen. Dies ist der Fall bei Gebrauch von Kreosot, Kreosotal u. s. w., aber auch bei Krankheiten, in denen gewöhnlich die Diazoreaction eintritt. Man muss also den Harn zunächst auf Phenole prüfen. Die Entfernung derselben durch Destillation oder Ausschütteln mit Aether oder Amylalkohol bewirkt meist eine Zerstörung der activen Körper durch die erforderlichen Säuremengen. Hierbei zeigen sich aber Unterschiede, welche zur Annahme verschiedener, nur in dem Verhalten zum Ehrlich'schen Reagens übereinstimmender Substanzen zwingen. Durch Zusatz von Bleizucker lassen sich grössere Mengen Phenole entfernen. Ferner kann man die Reaction erhalten, wenn man den Harn neutralisirt und dann Reagens und Ammoniak in umgekehrter Reihenfolge, wie üblich, zusetzt.

---

1) Ber. d. D. chem. Ges. 1901, 2737. 2) Journ. de Pharm. de Liège 1901.
3) Chem. Ztg. 1901, Rep. 71. 4) ebenda, Rep. 108.

Nachweis von Acetanilid im Harn; von A. Petermann[1]). Zu 10 cc Harn fügt man 25 cc Salzsäure hinzu und kocht die Mischung einige Minuten lang. Versetzt man dieselbe nach dem Erkalten mit 1 cc 3%iger Phenollösung und 3—6 Tropfen einer Lösung von Chlorkalk (10:100), so entsteht infolge des durch Zersetzung des Acetanilids gebildeten p-Amidophenols eine Rothfärbung. Diese Färbung ist indessen meist schwer zu erkennen, weil der Harn nach dem Kochen mit Salzsäure schon an sich roth gefärbt erscheint. Ueberschichtet man nun mit Ammoniak, so tritt eine schöne blaue Zone auf. Beim Vorhandensein grösserer Mengen Acetanilid lässt diese Reaction nie im Stich, handelt es sich hingegen um sehr geringe Mengen, so muss man in folgender Weise verfahren: Man vermischt 100 oder 200 cc Harn mit ¼ seines Volumens Salzsäure, kocht einige Minuten, neutralisirt nach dem Erkalten mit Calciumkarbonat und schüttelt mehreremal mit Aether aus. Den Aether schüttelt man dann mit Wasser, welches man mit ¼ seines Volumens Salzsäure versetzt hat, giesst die Aetherschicht ab, entfernt aus der sauren Lösung den noch vorhandenen Aether durch gelindes Erwärmen und versetzt dieselbe, wie oben angegeben, mit Phenol, Chlorkalklösung und Ammoniak. Auf diese Weise erhält man auch mit den geringsten Mengen Acetanilid eine sehr deutliche Reaction.

Die Ausscheidung des Antipyrins aus dem thierischen Organismus geschieht nach Untersuchungen von L. Lawrow[2]) zum allergeringsten Theil in seiner ursprünglichen Form. Im Harn eines Versuchsthieres war nach vierwöchentlichen Fütterungsversuchen Antipyrin als solches garnicht oder nur in sehr unbedeutenden Mengen nachzuweisen. Dasselbe verlässt den Organismus vielmehr im Wesentlichen in Form einer Glycuronsäureverbindung, welche eine optische Activität des Harns nach links bewirkt. Verf. hat diese gepaarte Glycuronsäure isolirt und vermuthet, dass dieselbe durch Zusammentritt von Glycuronsäure mit einem Oxyantipyrin unter Wasseraustritt entsteht.

Zum *Nachweis des Guajacetins im Harn,* nach dem Einnehmen des genannten Präparates, wird der Harn nach Bass[3]) mit Schwefelsäure angesäuert, wiederholt mit Aether ausgeschüttelt, die Aetherlösung abdestillirt, mit Sodalösung neutralisirt und abermals mit Aether ausgeschüttelt. Hierbei geht eine geringe Menge eines mit Wasserdämpfen flüchtigen, durch grüne Eisenchloridreaction ausgezeichneten Körpers in den Aether über. Nach dieser Reinigung wird die wässerige Lösung abermals mit Schwefelsäure angesäuert, mit Aether ausgeschüttelt, welcher das Guajacetin aufnimmt. Der Verdunstungsrückstand der Aetherlösung wird mit Soda neutralisirt, worauf das Natriumsalz des Guajacetins krystallinisch erhalten werden kann. Dasselbe giebt mit Eisenchlorid die dunkel-

1) L'Un. pharm. 1901, 250.
2) Ztschr. f. physiol. Chem. XXXII, 1 u. 2., d. Pharm. Ztg. 1901, 284.
3) Wiener Med. Wochenschr. 1901, Nr. 5.

blaue Farbenreaction des Guajacetins. Es scheint nach Bass die Hauptmenge des eingeführten Guajacetins unverändert in den Harn überzugehen.

M. Krüger und J. Schmid[1]) berichteten über den *Einfluss des Koffeïns und des Theobromins auf die Ausscheidung der Purinkörper im Harn.* Koffeïn bewirkt keine Vermehrung der Harnsäureausfuhr, dagegen vermehrt das Koffeïn in deutlichster Weise die Purinbasen des Harnes. Die Zunahme an Basenstickstoff ist nicht proportional der eingeführten Menge von Koffeïn, sondern mit steigenden Dosen des letzteren nimmt die procentische Umwandlung in niedere Homologe des Xanthins ab. Von weit grösserem Einflusse auf die Basenausscheidung mit dem Harne erwies sich das Theobromin; dasselbe vermehrt die Harnsäureausscheidung ebenfalls nicht, dagegen steigt die Menge des ausgeschiedenen Basenstickstoffs ganz bedeutend. Nicht weniger als 47 % des eingeführten Theobrominstickstoffs erschienen im Harne als Purinbasenstickstoff wieder.

Das Verhalten des Harns nach dem Gebrauche von Sandelöl; von Wilhelm Karo[2]). Der Sandelölharn giebt im Gegensatze zu Copaivaharn nach Zusatz von Mineralsäuren (Salzsäure) keine Farbenreaction und verhält sich auch spectroskopisch negativ. Er enthält wie der Copaivaharn Harzsäuren, die durch Zusatz von concentrirter Salzsäure zur Abscheidung gebracht werden. Die Intensität der Ausscheidung ist beim Sandelölharn beträchtlicher wie beim Copaivaharn und steht im direktem Verhältniss zur Menge des resorbirten Sandelöles. Im Gegensatz zum Copaivaharn besitzt der Sandelölharn ein erhebliches Reductionsvermögen, das bedingt wird durch eine oder mehrere gepaarte Glycuronsäuren; den Paarling der Glycuronsäure bilden vermuthlich die Sesquiterpenalkohole des Sandelöles. Während im Copaivaharn die charakteristischen Reactionen noch mehrere Tage nach dem Einnehmen nachweisbar sind, verliert der Sandelölharn bereits 12—15 Stunden nach dem Einnehmen die beschriebenen Eigenschaften. Die Ausscheidung des Sandelöles aus dem Organismus geht demnach schneller vor sich als die des Copaivaöles.

Nachweis von Quecksilber im Harn; von B. Bardach[3]). Die Methode des Verf. beruht auf einer Fällung der Quecksilbersalze mit Eiweiss; in den Niederschlag gehen alle Quecksilberverbindungen und sind dann dem Nachweis selbst aus einer grossen Harnmenge leicht und sicher zugänglich. Die Ausführung der Methode ist folgende. 250—1000 cc Harn werden in einen Kolben mit 0,8 g staubfein pulverisirten, käuflichen, reinen Eieralbumins in kleinen Portionen unter Aufschütteln eingetragen und bis zur völligen Auflösung einige Minuten stehen gelassen. Hierauf säuert

1) Ztschr. f. physiol. Chem. 1901, 104.
2) Arch. experim. Pathol. u. Pharm. 1901, 242.
3) Zentralbl. f. inn. Med. 1901, Nr. 14; durch Münch. med. Wchschr. 1901, 718.

man den Harn (mit etwa 5—7 cc 30%iger Essigsäure auf 500 cc Harn) an, setzt 15 Minuten in ein kochendes Wasserbad und filtrirt. Das abfiltrirte Koagulum lässt man noch kurze Zeit zum Abtropfen im Trichter, breitet dann das Filter aus, entfernt die leere Hälfte, legt die andere, das Coagulum enthaltende Hälfte auf eine Glasplatte, auf der sich eine doppelte Lage Fliesspapier befindet, und bringt den Niederschlag in einen kleinen weithalsigen Erlenmeyerkolben. In diesen giesst man 10 cc concentrirte Salzsäure (1,19), schüttelt durch, fügt eine blanke, etwa 2 cm lange Kupferspirale aus 40 cm langem dünnen Drahte zu und belässt den mit Uhrglas bedeckten Kolben ³/₄ Stunden im kochenden Wasserbade. Nach dem Abkühlen wird die Säure abgegossen, die Spirale mit destillirtem Wasser, Alkohol und Aether gewaschen, mit Filtrirpapier getrocknet und dann in einer Glasröhre nach Jodzusatz erwärmt. Selbst bei minimalen Spuren von Quecksilber tritt nun ein rother Ring von Quecksilberjodid auf. Im 500 cc Harn sind mit dieser Methode noch 0,05, ja sogar 0,025 mg Quecksilber erkennbar. Das Verfahren wird durch mässige Mengen Zucker, pathologisches Eiweiss, ausgeschiedene Harnsäure, Urate, Oxalate, Phosphate und Formelemente nicht beeinflusst. Das Verfahren beansprucht etwa 3 Stunden.

Das Verhalten der Kacodylsäure im Organismus und ihr Nachweis im Harn; von A. Heffter[1]). Zum qualitativen Nachweis der Kakodylsäure benutzt man am zweckmässigsten die Ueberführung in das stark riechende Kakodyloxyd durch reducirende Mittel. Erhitzt man eine Kakodylsäurelösung mit phosphoriger Säure, oder behandelt man sie mit Zink und verdünnter Schwefelsäure, so tritt fast augenblicklich der betäubende, knoblauchartige Geruch des Kakodyloxyds auf. Für Harnuntersuchungen benutzt man zweckmässig die erstere Methode, da bei Anwendung des zweiten Verfahrens leicht andere unangenehme Gerüche auftreten, die unter Umständen den Kakodylgeruch verdecken können. Man kann mit phosphoriger Säure leicht im Harn von Menschen und Thieren, die 0,1—0,2 Natriumkakodylat erhalten haben, die Anwesenheit der Säure nachweisen. Zum quantitativen Nachweis muss die Kakodylsäure in arsenige Säure oder Arsensäure übergeführt werden, was weder durch Chlor und Brom, noch durch rauchende Salpetersäure oder Königswasser geschehen kann. Am besten gelingt der Nachweis auf folgende Weise. Die Hälfte des Tagesharns wird eingedampft und nach Zusatz von 1 Theil Kalihydrat und 4—5 Theilen Salpeter geschmolzen. Die Schmelze wird in Wasser gelöst und durch Erwärmen mit überschüssiger Schwefelsäure von Salpetersäure befreit. Die Salzmasse löst man in viel Wasser, versetzt mit Salzsäure und leitet in die erwärmte Lösung hinreichend lange Schwefelwasserstoff. Das Arsensulfid wird nach bekannter Weise als Ammoniummagnesiumarseniat bestimmt. So umständlich und zeitraubend diese

1) Schweiz. Wchschr. f. Chem. u. Pharm. 1901, 193.

Methode ist, so gewährt sie doch die Möglichkeit, etwa neben der Kakodylsäure im Harne vorhandene arsenige oder Arsensäure nachzuweisen. Bei der Untersuchung der Urine mehrerer Kranken zeigte es sich, dass von dem eingeführten Mittel ein Theil unverändert ausgeschieden wurde, dass aber ein kleinerer Theil im Organismus zerstört wird und das freigewordene Arsen als arsenige oder Arsensäure im Harne auftritt. Es kann also keinem Zweifel unterliegen, dass die giftige Wirkung der Kakodylsäure auf der Abspaltung des Arsens im Organismus beruhen. Man hat ferner angenommen, dass die Kakodylsäure durch die im Darme auftretenden Fäulnissprocesse reducirt werde, dies trifft jedoch nicht zu, vielmehr besitzen einige Organe des Thierkörpers, in erster Linie Leber, Magen- und Darmschleimhaut die Fähigkeit, Kakodylsäure in Kakodyloxyd zu reduciren. In schwächerem Grade wirken auch Muskel und Nieren reducirend.

Ausscheidung des Natriumkakodylats durch den Urin nach der Aufnahme durch den Magen; von H. Imbert und E. Badel[1]). Die quantitative Bestimmung der durch den Urin ausgeschiedenen Kakodylsäure wurde nach dem Verfahren von Armand Gautier ausgeführt. Der Harn (im vorliegenden Fall waren 0,0025 g Kakodylsäure = 0,0013 g As in 200 cc gelöst worden) wird zunächst zur Extractdicke eingedampft, der Rückstand mit dem gleichen Volumen reiner conc. HNO_3 und zwei Tropfen conc. H_2SO_4 versetzt und im Sandbad bis zum Aufblähen der Masse erhitzt. Um den grössten Theil der organischen Substanz zu zerstören, setzt man conc. H_2SO_4 und portionsweise conc. HNO_3 hinzu und erhitzt schliesslich, bis reichliche Entwickelung von weissen Dämpfen eintritt. Da die Kakodylsäure durch HNO_3 nicht zersetzbar ist, wird der Rückstand durch Aetzkali neutralisirt und trocken mit Salpeter und KOH geschmolzen. Durch Erhitzen mit conc. H_2SO_4 verjagt man die HNO_3, löst die Masse in Wasser und bringt sie in den Marshschen Apparat. Gefunden wurde im vorliegenden Fall 0,0012—0,0014 g As. Einer der Verfasser nahm 0,20 g reines Natriumkakodylat = 0,09374 g As ein; der von ihm ausgeschiedene Harn wurde auf seinen Arsengehalt geprüft. Es wurde zunächst beobachtet, dass das Natriumkakodylat in beträchtlichem Maasse die Harnausscheidung vermindert; normal wurde dieselbe erst wieder vom sechsten Tage ab. Die erste Harnabscheidung (176 cc), die 3 Stunden nach dem Einnehmen des Mittels erfolgte, enthielt bereits 0,0024 g As. Am zweiten Tage wurde ein lauchartiger Geruch bemerkt, der vom sechsten Tage an wieder verschwand. Die Ausscheidung des Arsens begann bereits mit der ersten Harnentleerung und erforderte bis zu ihrer Vollendung ungefähr einen Monat.

Ueber die Untersuchung von Harn zur Feststellung der Functionsfähigkeit der Niere; von H. Kümmel[2]).

---

1) Compt. rendus 130, 581—83.
2) Münch. med. Wchschr. 1900, 44; Pharm. Centralhalle 1901, 537.

Zusammensetzung des Harnfettes. Gelegentlich der Beobachtung eines länger dauernden Falles von Chylurie konnte F. Erben[1]) menschliches Chylusfett chemisch untersuchen. Dasselbe erwies sich zusammengesetzt aus den Glyceriden der Oel-, Stearin-, Palmitin- und Myristinsäure, von denen das Trioleïn den Hauptbestandtheil ausmacht. Das Tristearin beträgt das Dreifache des Tripalmitins, während Trimyristin nur in kleiner Menge, die Glyceride flüchtiger Fettsäuren nur in Spuren vorkommen. Das Chylusfett enthält ausserdem eine geringe Menge freier Fettsäuren. Der Lecithingehalt desselben beträgt 0,56 %, der Cholesteringehalt 1,71 %.

Reagenzpapier zum Nachweis von Jod bei klinischen Untersuchungen; von G. Denigès und J. Sabrazès[2]). Man reibt in einer Porcellanschaale 1 g Stärkemehl mit 10 cc kaltem destillirten Wasser an, fügt unter fortwährenden Umrühren 40 cc kochendes Wasser hinzu, lässt 1—2 Minuten kochen und löst in der Flüssigkeit nach dem Erkalten 0,7 g salpetrigsaures Natrium. Mit dem so bereiteten Reagens bestreicht man starkes Schreibpapier auf beiden Seiten, lässt trocknen, zerschneidet das Papier in Streifen von 1—1,5 cm Breite und 8—10 cm Länge und bewahrt es trocken in Büchsen oder Gläsern auf. Beim Gebrauch befeuchtet man dieses Reagenspapier mit der zu untersuchenden Flüssigkeit und fügt mittels eines Glasstabes einen Tropfen einer 10 volumprocentigen Schwefelsäure hinzu.

Ueber das normale Jod des Organismus und seine Ausscheidung; von P. Bourcet[3]). Verfasser hat das Blut und die einzelnen Organe von Kaninchen und Hunden auf ihren Jodgehalt untersucht und gefunden, dass das Jod nicht nur in der Schilddrüse und im Blut, sondern auch in allen Organen des Körpers enthalten ist. Die in letzteren vorhandene Jodmenge ist jedoch sehr gering und mit dem relativ hohen Jodgehalt der Schilddrüse garnicht zu vergleichen. Nach den Beobachtungen des Verfassers nimmt der Mensch täglich durch die Nahrung ungefähr 0,33 mg Jod auf. Da die Schilddrüse im Durchschnitt 4 mg Jod enthält, so muss der Augenblick kommen, wo dieses Metalloïd im Körper im Ueberschuss vorhanden ist und wieder ausgeschieden werden muss. Die Ausscheidung erfolgt durch den Schweiss, die Haut, die Nägel und die Behaarung, vor allem durch die Kopfhaare. Die Haare enthalten im Mittel 2,5, die Nägel 1,7 mg Jod pro kg. Durch die Beobachtungen von A. Gautier bezüglich der Ausscheidung des Arsens veranlasst, hat Verfasser gleichfalls das Menstrualblut auf seinen Jodgehalt untersucht. Dieser schwankte zwischen 0,8 und 0,9 mg pro kg. Die Ausscheidung des Jodüberschusses erfolgt also beim weiblichen Körper in erster Linie durch das Menstrualblut.

---

1) Ztschr. f. physiol. Chem. 1900, 436.
2) Soc. de Pharm. de Bord. 1901; Münch. med. Wchschr. 1901, 2038.
3) Compt. rend. 131, 392.

Die Gegenwart von Jod im Blut; von E. Gley und P. Bourcet[1]). Den Untersuchungen der Verfasser zufolge ist Jod ein normaler Bestandtheil des Blutes, und zwar ist es in dem flüssigen Theil desselben, verbunden mit Proteïnsubstanzen enthalten. Das Jod findet sich also im Blut in einer analogen Form vor, wie in den Schilddrüsen. Der Jodgehalt des Blutes von Hunden schwankte zwischen 0,013 und 0,112 mg pro Liter. Um Aufschluss über die Herkunft des Jods im Blut zu erhalten, beabsichtigen die Verfasser zu untersuchen, ob der Jodgehalt der Schilddrüse und des Blutes mit der Ernährungsweise des Thieres im Zusammenhang steht und ferner, ob nach der Thyroïdektomie der Jodgehalt des Blutes zunimmt oder verschwindet.

Die oxydirende Wirkung des Ammoniumpersulfat auf einige Producte des Organismus; von L. Hugounenq[2]). Harnsäure wird durch Ammoniumpersulfat bei gewöhnlicher Temperatur, noch leichter bei 35° in 7 bis 8 Tagen völlig zur Allantursäure, Harnstoff und Glykokoll oxydirt. In Gegenwart von überschüssigem Alkali verläuft die Oxydation noch energischer, es entsteht wie bei der Einwirkung von Bleisuperoxyd, Braunstein, $KMnO_4$, Ferricyankalium oder Ozon, Allantoïn, das jedoch sogleich in Harnstoff und Allantursäure zerfällt. — Bilirubin wird in alkalischer Lösung durch Ammoniumpersulfat sofort in Biliverdin verwandelt. Ammoniakalische Lösungen von Hämatin werden durch Ammoniumpersulfat bereits in der Kälte, rascher jedoch in der Siedehitze unter Abscheidung von Eisenoxydhydrat entfärbt. Verdünntes, mit Ammoniak versetztes Blut wird durch Ammoniumpersulfat gleichfalls entfärbt.

Einen *Apparat zur Bestimmung des Haemoglobingehaltes des Blutes* auf photographischem Wege hat Gustav Gaertner[3]) construirt. Die Bestimmung beruht darauf, dass Blutlösungen von verschiedenem Gehalt, welche in ihrer Farbenintensität noch keinen Unterschied erkennen lassen, die Wirkung des Lichtes auf lichtempfindliches Papier in merklich verschieden starkem Grade beeinflussen.

Zucker im normalen Hühnerblute. S. Saito und K. Katsuyama[4]) wiesen nach, dass der im normalen Hühnerblute vorkommende Zucker mit d-Glukose identisch ist, wie dies hinsichtlich des Zuckers im Blute des Hundes und Rindes schon von anderer Seite nachgewiesen ist. Bei Hühnern ist der Gehalt des Blutes an Zucker viel höher als bei Hunden und Kaninchen.

Zur *Färbung von Blutpräparaten mit Methylenblau-Eosinfärbung* empfiehlt Willebrand[5]) folgende Lösung: 0,5 % Eosinlösung in 70 %igem Alkohol und conc. wässerige Methylenblaulösung werden zu gleichen Theilen gemischt. Zu 50 cc dieser Mischung

1) Compt. rend. 130, 1721. 2) Compt. rend. 132, 91—93.
3) Monatsh. f. Chemie 1901, 745; Pharm. Ztg. 1901, 830.
4) Ztschr. f. physiol. Chem. 1901, 231.
5) Deutsch. Med. Wochenschr. 1901, 57.

werden tropfenweis 10 bis 15 Tropfen 1%iger Essigsäure zugesetzt. Durch den Zusatz der Säure gewinnt das Eosin allmählich immer mehr an Färbekraft, während die Flüssigkeit ohne Säurezusatz sonst blau färbt. Mit dieser Farblösung werden nun die Präparate mehrmals 5 bis 10 Minuten bis zur Gasentwickelung erhitzt. Die Erythrociten werden roth, die Kerne dunkelblau und scharf hervortretend, die neutrophilen Granula violett, die acidophilen rein roth, die Mastzellengranula intensiv blau gefärbt.

Chemische Zusammensetzung des Blutes. Rumpf und Dennstädt[1]) konnten feststellen, dass bei perniciöser Anaemie die chemische Zusammensetzung des Blutes eine wesentlich andere ist, als bei normalem Blute. Auffallend ist der grosse Wassergehalt desselben, die geringe Menge von Trockensubstanz, der hohe Chlorgehalt, sowie der geringe Gehalt an Kalium und Eisen. Das in solchem Blute vorhandene Natrium genügt daher nicht, das Chlor zu binden, während der normale Mensch in seinem Blute nach Verrechnung des Natriums an Chlor noch einen Ueberschuss an Natrium enthält, so dass das Kalium nicht in Rechnung gezogen zu werden braucht. Auch in der Leber und in der Milz genügt das Natrium bei Anaemie ebenfalls nicht, um das Chlor zu binden. Rumpf glaubt daher, dass die Zufuhr von Kaliumsalzen in leicht assimilirbarer Form einen günstigen Einfluss auf die Heilung der perniciösen Anaemie ausüben würde. Nachstehende vergleichende Tabelle giebt einen Ueberblick über die Zusammensetzung von normalem und anaemischem Blut.

1000 Theile enthalten:

	Wasser	Trockensubstanz	Fett	Chlor	Natrium	Kalium	Eisen	Calcium	Magnesium	Phosphor	Schwefel
I. Normales Blut 25j. Mann (C. Schmidt) . . .	788,7	211,3	—	2,62	1,902	1,739	—	—	—	—	—
II. Normales Blut (30 j Frau) . . .	823,5	176,5	—	2,845	2,564	1,612	—	—	—	—	—
III. Normales Blut (Mittel aus Analysen v. Männer- und Frauenblut (C. Schmidt, Walnach, Biernazki etc.)	783,8	216,2	—	2,674	1,654	1,487	0,551	—	—	0,326	—
IV Perniciöse Anaemie (Dennstedt-Rumpf) .	900,5	99,45	0,05	3,520	1,360	0,790	0,08	0,12	0,03	0,48	1,15
V. Perniciöse Anaemie (Fall von Erben) . . .	915,74	84,26	1,742	3,365	2,552	0,636	0,077	0,205	0,041	0,176	0,339

1) Berl. klin. Woch. 1901, 479.

Beiträge zur Kenntniss des Methaemoglobins; von Rud. Kobert[1]). Eines der für Praktiker und Theoretiker wichtigsten Derivate des Blutfarbstoffes ist das Methaemoglobin. Solange die Blutkörperchen noch erhalten sind, kann man der Hoppe-Seylerschen Nomenklatur nach eigentlich nicht von Methaemoglobin, sondern nur von Metphlebin reden. Erst bei der Auflösung der rothen — und falls Metphlebin anwesend ist, braunen — Blutkörperchen entsteht das Methaemoglobin im engeren Sinne. Weiter kann dasselbe principiell auf drei verschiedene Weisen entstehen, nämlich durch oxydative Gifte, durch reducirend wirkende Gifte und, wenigstens nach Dittrich, durch Salzwirkung. Bis vor kurzem glaubte man, dass auch verdünnte Säuren imstande seien, Methaemoglobin zu bilden, die Ansicht hat man jetzt fallen lassen. Die weitaus beste und bequemste Methode der Gewinnung von oxydativem Methaemoglobin besteht darin, dass man zu 1—4 %igen filtrirten Lösungen von Fleischfresser- oder Pflanzenfresserblut in destillirtem Wasser einige nicht verwitterte Krystallkörnchen von Ferricyankalium setzt, damit unter Luftzutritt einige Secunden schüttelt und sofort von den noch nicht völlig aufgelösten Körnchen abgiesst. Ergiebt jetzt die spectroskopische und optische Prüfung, dass noch Oxyhaemoglobin vorhanden ist, so wiederholt man die Procedur. — Verf. bespricht dann einige Modificationen des auf oxydativem Wege gewonnenen Methaemoglobins, welche sich darin ähnlich sind, dass sie erstens keine sepiabraune, sondern eine rothe Farbe haben, und dass sie zweitens den für das gewöhnliche Methaemoglobin so charakteristischen echten Absorptionsstreifen zwischen den Linien C und D nicht zeigen Es sind dieses: 1. alkalisches Methaemoglobin, 2. Photomethaemoglobin, 3. Wasserstoffsuperoxydmethaemoglobin, 4. Cyanmethaemoglobin, 5. Rhodanmethaemoglobin, 6. Nitritmethaemoglobin und 7. Schwefelmethaemoglobin. Die Reihe der Methaemoglobinsubstanzen ist hiermit, wie Verf. ausdrücklich betont, keineswegs erschöpft. Jedenfalls zeigen seine Ausführungen, dass der Blutfarbstoff nicht etwa nur in Verbindung mit Sauerstoff und Kohlenoxyd treten kann, wie manche meinen, sondern dass die Brücke zwischen Physiologie und Pharmakologie auch noch durch eine ganz andere Gruppe von Blutfarbstoffderivaten gebildet wird.

Bestimmung der freien Salzsäure im Magensafte; von Meunier[2]). Zur Bestimmung der freien Salzsäure im Magensafte verfährt man gewöhnlich nach den von Toepfer oder von Günzburg angegebenen Methoden unter Anwendung von Dimethylamidoazobenzol bezw. Phloroglucin-Vanillin. Das erstere Verfahren ist leicht und rasch ausführbar, doch können Irrthümer entstehen, indem weniger beständige Chlorhydrate sowie organische Säuren in grösserer Menge den Farbenumschlag beeinflussen. Das Günzburg'sche Reagens (Phloroglucin. 2,0, Vanillin. 1,0, Spiritus (80 %) 100,0) erfordert

1) Arch. f. die ges. Physiol. 1900, Bd. 82.
2) Journ. Pharm. et Chim. 1901.

eine gewisse Uebung in seiner Anwendung, wenn man zu genauen Resultaten gelangen will. Der Verfasser hat durch Vereinigung beider Methoden die denselben im einzelnen anhaftenden Mängel behoben. Man verfährt in folgender Weise: Zur annähernden Bestimmung der freien Salzsäure fügt man zunächst zu 5 cc Magensaft 1 Tropfen Diamidoazobenzol und weiter n/10-Natronlauge hinzu bis zum deutlichen Farbenumschlag. Hierbei kommt meist ein Ueberschuss von 0,1 bis 0,5 cc n/10-Natronlauge in Anwendung. Hat man nun z. B. 3 cc n/10-Natronlauge verbraucht, so fügt man in einer zweiten Probe zu 5 cc Magensaft auf einmal 2,6 cc n/10-Natronlauge hinzu und tröpfelt weiter je 0,1 cc dieser Lauge in fünf verschiedenen Zwischenräumen zu, bis 3 cc erreicht sind, so dass die Mischung zunächst 2,6 cc, dann 2,7, 2,8, 2,9 u. s. w. cc n/10-Natronlauge enthält. Nach jedesmaligem Zusatze der Lauge nimmt man einen Tropfen Günzburgs Reagens in ein Porcellanschälchen, welches man auf ein etwa 60° erwärmtes Wasserbad stellt. Man verwendet fünf solcher Schälchen, die man nach entsprechender Bezeichnung nebeneinander auf dem Wasserbade erwärmt. Nach einigen Minuten beobachtet man die Färbung in den Schälchen: zeigt die erste Schale schon eine Rothfärbung, so wird die in 5 cc des Magensaftes enthaltene Menge freier Salzsäure 2,5 cc n/10-Natronlauge entsprechen, tritt sie erst in der zweiten auf, so werden 2,7 cc n/10-Natronlauge zur Sättigung der in 5 cc Magensaft enthaltenen Salzsäure erforderlich sein u. s. f. Aus diesen Zahlen lässt sich dann leicht der Procentgehalt berechnen. Der Verlust an den zur Ausführung der Proben entnommenen 5 Tropfen des Gemisches ruft kaum eine Aenderung in den Ergebnissen hervor; es entsteht bei sorgfältiger Ausführung der Bestimmung höchstens ein 0,1 cc n/10-Natronlauge entsprechender Fehler in der Menge der gefundenen Salzsäure.

Bestimmung des Chlors im Magensaft; von G. Meillère[1]). Die Bestimmung des Chlors im Magensaft umfasst folgende Operationen: 1. Filtration oder Centrifugation der Flüssigkeit, um später den Rückstand untersuchen zu können. 2. Bestimmung der Gesammtacidität in 10—20 cc durch titrirte Barytlösung in Gegenwart von Phenolphthaleïn. Das Resultat wird auf Salzsäure umgerechnet. 3. Bestimmung des Gesammtchlors. 10 cc Magensaft werden mit einem geringen Ueberschuss von Calciumcarbonat und 20—50 cc Calciumnitratlösung zur Trockne verdampft und darauf bis zum Verschwinden der Kohle geglüht. Bei Verwendung von Calciumnitrat erfolgt die Zerstörung der organischen Substanz bei verhältnismässig niedriger Temperatur. Der Rückstand wird mit durch Essigsäure angesäuertem Wasser aufgenommen, zur Flüssigkeit etwas Kreide und ein Tropfen Kaliumchromatlösung gesetzt und mit Silbernitrat titrirt. 4. Bestimmung des Chlors im Trockenrückstand. Man dampft den Saft im Vacuum ein und behandelt den Rückstand wie unter 3. 5. Bestimmung des Chlors der Asche.

1) Bull. de la Soc. chim de Paris (3) 23, 404.

10 cc Magensaft werden eingedampft, der Rückstand wird darauf schwach geglüht und sodann unter Zusatz von Calciumnitrat völlig verascht. Die Bestimmung des Chlors wird wie unter 3 ausgeführt.

Die Menge des Gesammtchlors im Magensaft ist nach Frémont[1]) stets fast gleich gross, sodass eine Bestimmung derselben werthlos erscheint. Wechselnd ist nur die Menge der freien Salzsäure und deshalb nur die Bestimmung dieser von Werth.

Ueber das Auftreten von Quecksilber im Mundspeichel. Oppenheim[2]) wies nach, dass das Quecksilber bei Quecksilberkuren ziemlich constant durch den Speichel ausgeschieden wird. Bei der Injectionskur erscheint es früher im Speichel als bei Inunctionen, in beiden Fällen ist es aber im Speichel später nachweisbar als im Harn und in den Fäces. Bei der Injectionskur mit löslichen Quecksilberpräparaten verschwindet es früher aus dem Speichel als bei der Schmierkur und in beiden Fällen viel früher als aus dem Harne. Nur bei längerem, continuirlichen Aufenthalte in Räumen, in denen Quecksilber verdampft, erscheint es im Speichel.

Die *chemische Zusammensetzung des Schweisses* wurde von W. Camerer jun. festgestellt. Die im Licht-, Heissluft- und Dampfbad von einem gesunden, jungen Mann producirten Schweisse enthielten zwar wechselnde Mengen von Trockensubstanz, die Zusammensetzung der letzteren aber war ziemlich constant. Sie hatte im Mittel ca. 10 % N und 58 % Asche. Der Gesammtstickstoff bestand zu 34 % aus Harnstoff-Stickstoff, zu 7,5 % aus Ammoniak-Stickstoff, der Rest aus dem Stickstoff anderer bis auf Spuren von Eiweiss und Harnsäure bisher noch nicht ermittelter Substanzen[3]).

Analysengang der Fäcesuntersuchung. Ein systematischer Analysengang zur Fäcesuntersuchung, wurde von Oefele[4]) ausgearbeitet. Derselbe legt hierbei keinen grossen Werth auf die Stoffwechseluntersuchung in der Bestimmung des Aetherextractes und des Stickstoffs der Fäces, sondern hauptsächlich auf die von den Körperorganen unverarbeiteten Stoffe, welche nach seiner Ansicht die Grundlage für die Fäcesbeurtheilung abgeben. In normalen Fäces müssen unzerkleinerte Theile der Nahrung (Stärke, Zucker, Albumine, Propeptone und Peptone) fehlen, die Zahlen von Normalfetten, Fettsäuren und Seifen niedrig, Urobilin und ein mässiger Wassergehalt vorhanden sein; hierbei muss man berücksichtigen, dass die Fäces am Morgen einen grösseren Wassergehalt und eine geringere Consistenz zeigen, als der Stuhlgang im Verlaufe des Tages. Das Gesammtgewicht der Fäcesabgabe aus dem Körper kann man annähernd schätzen durch die Gewichtsbestimmung von zwei zu bestimmten Tageszeiten an auf einander folgenden Tagen entnommenen Proben. Die Reaction der Fäces, welche meistens wegen der in denselben enthaltenen freien Fettsäuren sauer ist,

1) Chem. Ztg. 1901, Rep. 28.
2) Arch. f. Derm. 1901, LVI, H. 3, durch Mnth. f. pract. Derm. 1901, XXXIII, S. 166. 3) Z. Biolog. 41, 271: d. Pharm. Ztg. 1901, 935.
4) Deutsch. Med. Presse 1900, No. 21.

hat für die Gesammtuntersuchung keine grosse Bedeutung. Wichtiger ist der Nachweis der Färbung des Stuhles; es kommt besonders darauf an, ob Galle in demselben enthalten ist. Es ist hierbei jedoch zu berücksichtigen, dass beim Genuss gewisser Speisen, wie Spinat, Blutwurst, ein tiefgallig gefärbter Stuhl erscheint. Es muss daher auf den Nachweis des Urobilins der grösste Werth gelegt werden. Die macroscopische Untersuchung giebt häufig Aufschluss über Fettstühle, es zeigen sich zuweilen hirsekorngrosse weisse Drusen von Fettsäurenadeln. Fettinseln treten besonders nach Zusatz von Hyperosmiumsäure hervor, auch Blutungen und Schleimmassen sind sofort erkennbar. Bei der Auswaschung der Fäces auf dem Siebe erscheinen unzerkleinerte unverdaute Nahrungsmittel, Gallensteine und Aehnliches. Man kann schliesslich den Nachweis der Stärke erbringen durch Zusatz von Jodtinctur; damit ist die Voranalyse beendet. In der Hauptanalyse bestimmt man: 1. Wassergehalt. In einem mit Sand beschickten Tiegel wird ein Theil Fäces mit dem Sand gut vermischt und bis zur Gewichtsconstanz getrocknet. Die Differenz ergiebt den Wassergehalt. — 2. Fettsäuren. Aus dem Trockenrückstand werden alle ätherlöslichen Substanzen mit Aether ausgezogen, derselbe verdunstet und der Rückstand gewogen. Nach dem Auswaschen mit Wasser und Neutralisiren mit einem Erdalkali (Barythydrat) lassen sich die freien Fettsäuren grösseren Molekülumfanges als Erdseifen auf dem Asbestfilter auffangen und nach Zerlegen mit einer Säure, Auswaschen und Trocknen direct wägen. — 3. Normalfette. Der Rest des Aetherauszuges wird mit alkoholischer Kalilauge erhitzt, die Fettsäuren abgeschieden, wie oben gewogen und darnach der Gehalt der Normalfette berechnet. Normalfett und Fettsäuren zusammen ergeben den Fettgehalt. — 4. Cholesterin. Den Rückstand des ätherischen Auszugs untersucht man bei vergeblichem Suchen auf Gallensteine auf Cholesterin. — 5. Pepton. Man zieht den Rückstand nach dem Auszuge mit Aether mit Alkohol aus und weist darin Pepton nach. — 6. Albumine. Der mit Aether und Alkohol ausgezogene Rückstand wird mit concentrirter Essigsäure behandelt und die Lösung in bekannter Weise auf Albumine untersucht. — 7. Erdseifen. Die Fäcesrückstände werden mit Salzsäurealkohol digerirt und eingetrocknet. Die frei gewordenen Fettsäuren werden mit Aether ausgezogen und wie in Punkt 2 bestimmt. — 8. Stärke entfernt man durch Auskochen mit Wasser und Filtriren des entstandenen Kleisters. Was nach diesen Auszügen noch zurückbleibt, sind Cellulose, schwer verdauliches Eiweiss und Aehnliches. — Die Cellulosebestimmung in den Fäces, welche ohne Bedeutung für die Beurtheilung ist, kann nach Mann durch das Weender'sche Verfahren bei Gegenwart gewisser stickstoffhaltiger Stoffe nicht genau bestimmt werden. Für die Diagnose der Fäcesuntersuchungen selbst dürfte von Interesse sein, dass quer gestreifte Muskelfasern, welche ebenfalls durch Zusatz von Hyperosmiumsäure leichter erkennbar werden, ohne chemisch erweislichen Gehalt an Albuminen häufige Befunde bei

Pankreasdiabetes sind. Hohe Zahlen der Normalfette weisen auf Pankreasstörung, hohe Zahlen der Fettsäuren auf eine Gallenstörung hin. Bei gesunden Personen gehen beide Zahlen bis unter 1 % und nicht über 4 %; Peptone finden sich bei Potatoren in Folge von Magenkatarrhen.

Auf die *Bedeutung der bei der mikroscopischen Fäcesuntersuchung gefundenen Krystalle* wurde von Schilling[1]) hingewiesen. Die Art der Krystalle und die Menge derselben steht im Zusammenhang mit der aufgenommenen Nahrung. Phosphate finden sich namentlich bei Fleischnahrung, oxalsaurer Kalk bei vegetabilischer Kost.

Eine einfache Methode der Eisenbestimmung bei Stoffwechselversuchen, die sich besonders zur Bestimmung des Eisens im Kothe nützlich erweist, hat A. Neumann[2]) mitgetheilt. Sie vereinfacht die Abscheidung des Eisens, die durch Zinkoxyd erfolgt, erheblich; es wird dann mittelst der jodometrischen Methode titrirt. 4 bis 5 g Fäces werden mit Hülfe von Schwefelsäure und Salpetersäure in bekannter Weise verascht (Dauer 20—30 Minuten), die saure Flüssigkeit wird mit Ammoniak neutralisirt, ganz schwach mit Schwefelsäure angesäuert, mit Zinkoxyd im Ueberschusse versetzt und filtrirt, und zwar am besten durch Asbest unter Druck. Darauf folgt Auswaschung des Rückstandes, bis das Waschwasser Jodkalistärkekleister nicht mehr bläut. Der Rückstand wird dann nach Lösung in Salzsäure mit Jodkali im Ueberschuss versetzt, auf 70—80° erwärmt und mit $^1/_{200}$ n-Thiosulfatlösung titrirt. Man kann so noch minimale Mengen Fe feststellen.

1) Münch. med. Wchschr. 1900, 1457.
2) D. Med. Wchschr.; d. Pharm. Ztg. 1901, 460.

VI. Chemie der Nahrungs- und Genussmittel.

A. Allgemeiner Theil.

Von den im Laufe des Berichtsjahres erschienenen Berichten über die Thätigkeit öffentlicher Untersuchungsanstalten sind besonders folgende zu erwähnen:

Jahresbericht des chemischen Untersuchungs-Laboratoriums in Augsburg von Albert Schmid.

Bericht über die Thätigkeit des kantonalen chemischen Laboratoriums Basel-Stadt im Jahre 1900. Dem Sanitätsdepartement erstattet von Dr. H. Kreis, Kantons-Chemiker.

Jahrbuch der Versuchs- und Lehranstalt für Brauerei in Berlin, 3. Band 1900. Ergänzungsband zur Wochenschrift für Brauerei. Für die Schriftleitung verantwortlich Prof. Dr. W. Windisch. Paul Parey, Berlin.

Bericht der Königl. Technischen Versuchsanstalten in Berlin über die Thätigkeit im Rechnungsjahre 1899.

Bericht des kantonalen chemischen Laboratoriums in Bern über das Jahr 1900 von Dr. F. Schaffer, Kantons-Chemiker.

Bericht über die Thätigkeit des städtischen Nahrungsmittel-Untersuchungsamtes zu Bochum für den Zeitraum vom 1. April 1899 bis 31. März 1900. Von W. Schulte, Stadtchemiker.

Bericht der nahrungsmittel-chemischen Abtheilung des chemischen Institutes der Universität Bonn über die in der Zeit vom 1. April 1900 bis 31. März 1901 für die städtische Polizeibehörde und die Bürgermeisterei Poppelsdorf ausgeführten Nahrungs- und Genussmittel-Untersuchungen, im Auftrage und mit Genehmigung des Directors des chemischen Institutes Herrn Prof. Dr. Anschütz erstattet von Dr. Th. Schumacher, vereid. Chemiker für den Landgerichtsbezirk und die Handelskammer zu Bonn.

Mittheilungen aus dem Nahrungsmittel-Untersuchungsamte der Landwirthschaftskammer für die Provinz Brandenburg von Dr. Ed. Baier, stellvertretendem Leiter.

Jahresbericht des chemischen Untersuchungsamtes der Stadt Breslau für die Zeit vom 1. April 1899 bis 31. März 1900. Im Auftrage des Kuratoriums erstattet von Prof. Dr. Bernhard Fischer, Director des chemischen Untersuchungsamtes der Stadt Breslau, unter Mitwirkung von Dr. C. Grünhagen, III. Assistent.

Bericht über die Thätigkeit der landwirthschaftlichen Versuchsstation in Colmar i. E. in den Rechnungsjahren 1898 und 1899.

Jahrbuch des Vereins der Spiritus-Fabrikanten in Deutschland. I. Jahrgang 1901. Ergänzungsband zur Zeitschrift für Spiritusindustrie. Von Dr. G. Heinzelmann. P. Parey, Berlin 1901.

Amtliche Untersuchungen des Stadtchemikers Dr. Heckmann zu Elberfeld.

Bericht über die Thätigkeit des englischen Governement Labaratory vom 1. April 1900 bis 31. März 1901, erstattet vom Vorstande Prof. T. E. Thorpe.

Bericht des chemischen Laboratoriums des Kantons St. Gallen über das Jahr 1900 von Dr. G. Ambühl, Kantons-Chemiker.

Bericht der Königl. Lehranstalt für Obst-, Wein- und Gartenbau zu Geisenheim a. Rh. für das Etatsjahr 1899—1900, erstattet von dem Director R. Goethe, Kgl. Landesökonomierath.

III. Bericht des hygienischen Institutes über die Nahrungsmittelcontrolle in Hamburg 1898 und 1899, erstattet von Prof. Dr. Dunbar, Director des hygienischen Institutes, unter Mitwirkung von Dr. K. Farnsteiner, Dr. K. Lendrich und J. Zink.

Bericht des chemischen Staats-Laboratoriums in Hamburg über das Jahr 1900 von Prof. Dr. M. Dennstedt, Director.

Jahresbericht der öffentlichen chemischen Untersuchungs-Anstalt (Chemisch-technisches und bakteriologisches Laboratorium) von Dr. A. Ebeling, öffentlich angestellter Handelschemiker, Hannover.

Bericht des öffentlichen chemischen Laboratoriums von Dr. Gerhard Lange, Hannover, über die Zeit vom 1. April 1899 bis 1. April 1901.

Bericht über die Thätigkeit des chemisch-technischen Laboratoriums und städtischen Untersuchungsamtes der Stadt Heilbronn im Jahre 1900. Von Dr. G. Benz.

Bericht über die Thätigkeit der k. k. chemisch-physiologischen Versuchsstation für Wein- und Obstbau in Klosterneuburg im Jahre 1900. Von Prof. Dr. L. Roesler, k. k. Director.

Jahresbericht des Nahrungsmittel-Untersuchungsamtes des Kreises Mettmann, des Landkreises Solingen und der Stadt Solingen zu Vohwinkel. Erstattet vom Vorstande Dr. O. Künnmann.

Bericht über die Thätigkeit der städtischen Untersuchungs-Anstalt für Nahrungs- und Genussmittel zu Nürnberg während des Jahres 1900. Erstattet von dem Vorstande der Anstalt Inspector H. Schlegel.

Bericht über die Thätigkeit der Untersuchungsanstalt für Nahrungs- und Genussmittel des allgemeinen österreichischen Apothekervereines im Jahre 1899—1900. Erstattet vom Director der Anstalt Dr. M. Mansfeld.

Jahresbericht des städtischen Untersuchungsamtes der Stadt Pforzheim 1900. Von Dr. von Roehl.

Bericht über die Thätigkeit des technolog. Museums der Handels- und Gewerbekammer in Prag. Von B. Setlik, Vorstand.

Bericht über die Thätigkeit des milchwirthschaftlichen Institutes zu Proskau während der Zeit vom 1. April 1900 bis 1. April 1901. Von Dr. J. Klein, Director.

Thätigkeit des öffentlichen chemischen Untersuchungsamtes für den Kreis Recklingshausen im Jahre 1900. Von Dr. C. Baumann.

Jahresbericht des städtischen Laboratoriums für Nahrungsmitteluntersuchung zu Rotterdam für 1900. Von Dr. A. Lam, Stadtchemiker.

Jahresbericht des Kantonschemikers des Kantons Thurgau pro 1900. Von A. Schmid, Kantonschemiker.

8. Jahresbericht der deutsch-schweizerischen Versuchsstation und Schule für Obst-, Wein- und Gartenbau in Wädensweil 1897—1898. Zugleich Programm für das Jahr 1899. Erstattet vom Director Professor Dr. Müller-Thurgau.

Jahresbericht des milchwirthschaftlichen Institutes in Wreschen für das Jahr 1899 vom Director Dr. Tiemann.

Einen Vortrag über *die Bedeutung der ambulanten Thätigkeit bei der Ausübung der Lebensmittelcontrole* hielt R. Sendtner[1]) auf der 20. Jahresversammlung der Freien Vereinigung bayerischer Vertreter der angewandten Chemie in Feldafing.

---

1) Ztschr. f. Unters. d. Nahr.- u. Genussm. 1901, 1106.

Eingehende Untersuchungen über die *Zersetzung der Futter- und Nahrungsmittel durch Kleinwesen* wurden von J. König, A. Spiekermann und W. Bremer[1]) mitgetheilt.

Versuche zur Bestimmung des Gehaltes einiger Pflanzen und Pflanzentheile an Zellwandbestandtheilen, an Hemicellulosen und an Cellulosen; von Albert Kleiber[2]).

Ueber die Bestimmung des Stärkegehalts der Futtermittel. Bei den gewöhnlichen Stärkebestimmungsmethoden durch Aufschliessen mittels Wasser unter Druck, Invertiren und Bestimmung des entstandenen Zuckers nach Fehling werden die Pentosane ausser Acht gelassen. Bei diesem Verfahren entstehen aus den Pentosanen Pentosen, die Fehling'sche Lösung ebensogut wie Hexosen reduciren. J. Weiser und A. Zaitschek[3]) unternahmen es daher, in solchen Stärkelösungen die Pentosen quantitativ nach Tollens zu bestimmen. Zahlreiche, fast mit sämmtlichen Futterstoffen ausgeführte Beleganalysen beweisen, dass eine Vernachlässigung der Pentosane den Stärkegehalt bis um 25 % heraufdrücken kann, eine Thatsache, die auf den Nährwerth der Futtermittel von nicht zu unterschätzender Bedeutung ist. Selbst in den reinsten Stärkesorten fanden Verfasser Pentosane. Bestimmt man die Stärke durch Verzuckerung und nachherige Vergährung, so fallen die Pentosane als Fehlerquelle natürlich fort, da bekanntlich die aus ihnen entstandenen Pentosen nicht gährungsfähig sind.

Untersuchungen über die Pentosanbestimmungen mittelst der Salzsäure-Phloroglucinmethode nebst einigen Anwendungen; von E. Kroeber[4]).

Zur Bestimmung des organischen Stickstoffs nach Kjeldahl und Will-Varrentrapp; von Alph. v. Engelen[5]).

Bei der Stickstoffbestimmung nach Kjeldahl ist nach den Untursuchungen von Andrlik[6]) nach der Verbrennung nicht aller Stickstoff in Ammoniak übergeführt, sondern ein Theil bleibt als Amin zurück. Dies gilt besonders von stickstoffhaltigen Substanzen der Zuckerrübe, die das Betaïn enthalten.

Nach Garola[7]) ist der Faktor 6,25, welcher bei der *Bestimmnng der in einem Viehfutter enthaltenen stickstoffhaltigen Substanz* angewandt wird, indem man die bei der Untersuchung gefundene Zahl für Stickstoff mit 6,25 multiplicirt, ein zu hoher. In Wirklichkeit schwankt der Coefficient zwischen 5,5 und 6, er beträgt im Mittel 5,75.

Um den Siedeverzug bei der Zerstörung der Substanz für die *Stickstoffbestimmung nach Kjeldahl* zu verhindern, genügt es nach Rud. Hefelmann[8]), die Kjeldahl-Birnen mit einer einzigen runden Glasperle von etwa 5 mm Durchmesser zu beschicken. Es wird hierdurch ein gleichmässig scharfes Sieden erzielt.

---

1) Zeitschr. f. Unters. d. Nahr.- u. Genussm. 1901, 721. 769.
2) Landw. Vers. Stat. 1900, 161; Zeitschr. f. Unters. d. Nahr- u. Genussm. 1901, 262. 3) Chem.-Ztg. 1900, 334.
4) Journ. f. Landw. 1900, 357, 1901, 7; Ztschr. f. Unters. d. Nahr- u. Genussm. 1901, 694. 5) Bull. Assoc. Belge Chim. 1900, 397; Zeitschr. f. Unters. d. Nahr.- u. Genussm. 1901, 683. 6) Chem.-Ztg., 1901, Rep. 221.
7) Chem.-Ztg. 1900, 593. 8) Ztschr. f. öff. Chem. 1901, 200.

Die Verfahren zur Bestimmung des Proteïnstickstoffs in organischen Substanzen; von G. S. Fraps und J. A. Bizell[1]).

Einige kritische Untersuchungen über die quantitativen Fällungsverhältnisse verschiedener Proteïnfällungsmittel; von H. Schjerning[2]).

Ueber die Bestimmung des Proteïngehaltes in Futtermitteln; von H. Schjerning[3]).

Ueber eine Modification des von Ritthausen vorgeschlagenen Verfahrens zur Eiweissbestimmung; von F. Barnstein[4]).

Die Zuckerbestimmung durch directe Wägung des Kupferoxyduls empfiehlt Hartmann[5]), da der Fehler im Gegensatze zu der Wägung als Kupferoxyd, namentlich bei Maltosebestimmungen im Biere, nur ein geringer ist. Er betrug bei durchschnittlich 0,124 g Kupferoxydul + 0,0023 g Cu = 0,0019 g Maltose. Verf. verfährt folgendermaassen:

50 cc Fehling'sche Lösung und 50 cc Wasser werden in einer Porcellanschale zum Kochen erhitzt, 25 cc der Zuckerlösung zugesetzt und bei Maltose vier Minuten gekocht. Das ausgeschiedene Oxydul wird auf einem getrockneten und gewogenen Filter gesammelt und mit der durchgelaufenen Fehling'schen Lösung vollständig übergespült. Dann wird dreimal mit heissem Wasser nachgewaschen und bei 105° C. eine Stunde getrocknet und gewogen.

Um bei der *Zuckerbestimmung* das Kupferoxydul vollständig in reines Oxyd überzuführen verfährt P. Soltsien[6]) folgendermaassen: Das auf einen Papierfilter gesammelte Kupferoxydul wird etwas getrocknet, mit dem Filter in eine Platinschale gebracht und bis zur Verbrennung des Filters geglüht. Der Rückstand wird in möglichst wenig eines Gemisches von 5 Th. Schwefelsäure, 5 Th. Wasser und 3 Th. Salpetersäure gelöst, bis zur Trockne vorsichtig erhitzt und dann bis zur Gewichtsconstanz stark geglüht. Der Rückstand besteht alsdann aus reinem CuO.

Eine Tabelle zur Ermittelung der den gewogenen Milligrammen Kupferoxyd entsprechenden Kupfermenge hat A. Fernau[7]) zusammengestellt.

Eine maassanalytische Methode zur Bestimmung des Invertzuckers wurde von F. Stolle[8]) mitgetheilt. Das Verfahren beruht auf der Bestimmung des nicht reducirten Kupfers der Fehling-schen Lösung nach dem Kochen mit der Zuckerlösung durch Titration mit Cyankaliumlösung. Die Ausführung geschieht in folgender Weise: Die in bekannter Weise mit der Zuckerlösung gekochte Fehling'sche Lösung wird durch Zugiessen von kaltem Wasser abgekühlt, dann in einen 250 cc Kolben gespült, schnell auf die Normaltemperatur gebracht aufgefüllt und filtrirt: 50 cc des Filtrats werden in einer Porzellanschaale auf 80—90° erwärmt, dann 40 cc Ammoniaklösung (50 g Ammoniumcarbonat und 100 cc

---

1) Journ. Amer. Chem. Soc. 1900, 709; Ztschr. f. Unters. d. Nahr.- u. Genussm. 1901, 689. 2) Ztschr. f. anal. Chem. 1900, 545; Ztschr. f. Unters. d. Nahr.- u. Genussm. 1901, 685. 3) Ztschr. f. anal. Chem. 1900, 633; Ztschr. f. Unters. d. Nahr.- u. Genussm. 1901, 686.

4) Landw. Vers. Stat. 1900, 327; Ztschr. f. Unters. d. Nahr.- u. Genussm. 1901, 688. 5) Chem.-Ztg. 1900, Rep. 355.

6) Pharm. Ztg. 1901, 28.

7) Oesterr.-ungar. Ztschr. für Zucker-Ind. u. Landw. 1900, 172.

8) Ztschr. d. Vereins d. D. Zucker-Ind. 1901, 111.

conc. Ammoniak in 500 cc) zugesetzt und mit Cyankaliumlösung bis zur völligen Entfärbung titrirt. Als Cyankaliumlösung wird eine Lösung von 100 g Cyankalium in 1 l verwandt, welche auf eine Lösung von reinem Kupfer oder Kupfersulfat, welche mit Ammoniak und Ammoniumcarbonat versetzt ist, eingestellt und dann nach der Verdünnung auf das 4 fache Volumen als $^1/_4$ Normallösung benutzt wird.

Um bei der *Zuckerbestimmung mit Fehling'scher Lösung* ein Durchlaufen von Kupferoxydul durch das Filter zu verhüten, wendet G. Schuftan[1]) mit gutem Erfolg Kieselguhr an, von welchem eine kleine Menge auf das Filter gegeben wird.

Um bei der gewichtsanalytischen *Zuckerbestimmung* Verluste an Kupferoxydul, welche durch Anhaften derselben an der Porcellanschaale bedingt sind, zu vermeiden, empfiehlt O. Lauenstein[2]) die Schaale mit einem Stückchen aschefreiem Filtrirpapier von der Grösse eines Einmarkstückes auszureiben und dieses mit in das Filterröhrchen zu bringen. Die Verbrennung des Filtrirpapiers lässt sich direkt auf der Saugflasche unter Durchsaugen von Luft ausführen.

Zur Verbreitung des Zinks im Pflanzenreiche; von L. Laband[3])

Urobilin als Reagens für Zink. Um Zink in geringen Mengen nachzuweisen, benutzt man nach Th. Roman und G. Delluc[4]) 2 cc einer Urobilinlösung in Chloroform, zu welcher man 5 cc absoluten Alkohol hinzusetzt und dann einige Tropfen der auf Zink zu prüfenden Flüssigkeit hinzufügt. Die geringste Spur Zink giebt sich sofort durch eine grüne Fluorescenz der Mischung zu erkennen. Sind die Flüssigkeiten sauer, so müssen dieselben durch Ammoniak vorher neutralisirt werden. Die Urobilinlösung, welche bei Lichtabschluss lange Zeit haltbar ist, erhält man aus Harn von Leberkranken, der meist catechubraun gefärbt ist, nachdem man denselben angesäuert hat, durch Ausschütteln mit Chloroform.

B. Specieller Theil.

Milch.

Zur Gesetzgebung über den Verkehr mit Kuhmilch; von A. Schlicht[5]).

Die polizeiliche Ueberwachung des Verkehrs mit Milch; von Ocker[6]).

Interessante Mittheilungen über *Milch und Milchkontrole* enthält der 3. Bericht des hygienischen Instituts zu Hamburg, welcher von Dunbar unter Mitwirkung von K. Farnsteiner, K. Lendrich und J. Zink herausgegeben ist[7]).

Ueber die Bedeutung der bakteriologischen Untersuchung für die sanitäre Ueberwachung der Milchversorgung; von M. O. Laighton[8]).

1) Apoth. 1900, 302.
2) Ztschr. f. Unters. d. Nahr.- u. Genussm. 1901, 1026.
3) ebenda 489. 4) ebenda 419.
5) Ztschr. f. öff. Chem. 1901, 27.
6) Deutsche Vierteljahrsschr. f. öff. Gesundheitspflege 1901, 244.
7) Ztschr. f. Unters. d. Nahr.- u. Genussm. 1901, 614.
8) Experim. Stat. Record 1900, 1083; Ztschr. f. Unters. d. Nahr.- u. Genussm. 1901, 614.

Versuche zur Ergründung der Ursache des starken Schäumens der Milch beim Entrahmen derselben mittelst der Centrifuge; von Joh. Siedel[1]).

Reinigen und Sterilisiren von Milch. Die Milch wird auf 65° C. erwärmt und darauf mit pulverisirter Kohle gemischt, doch müssen die feinen Theilchen der Kohle vorher abgesiebt sein. Die Masse wird nun centrifugirt. Dadurch wird die Milch von dem üblen Kochgeschmack und Geruch, den sie immer beim Erwärmen annimmt, befreit. Schwed. Pat. 12084. C. F. Eichstaedt, Göteborg[2]).

Versuche mit dem Schreiber'schen Kiesfilter; von H. Tiemann[3]).

Ueber die Wirkung des Milchthermophors (Milch-Sterilisation). Dunbar und Dreyer[4]) und andere Forscher kamen auf Grund ihrer Versuche zu dem Ergebniss, dass die Aufbewahrung von Milch im Milchthermophor ein auch im bakteriologischen Sinne brauchbares Konservirungsverfahren darstelle, bis zu einem gewissen Grade sogar als Ersatz des Pasteurisirens gelten könne. Nach Dunbar und Dreyer erfolgt nicht allein keine Vermehrung des Bakteriengehaltes der rohen Milch in dem Thermophor innerhalb 10 Stunden, sondern es geht auch während 3—4 Stunden der weitaus grösste Theil der in der Milch vorhandenen Bakterien zu Grunde. Ueber diesen Gegenstand sind zwei Arbeiten erschienen, die eine von C. Hagemann, die andere von Verne[5]), die beide zu dem Schluss kommen, dass die Dauer der Thermophorbehandlung der Säuglingsmilch nicht über etwa 5 Stunden auszudehnen ist. Die Zahl der in der rohen Milch enthaltenen Bakterien sinkt in den ersten 2—5 Stunden, steigt dann aber wieder, so dass nach 8-9 stündiger Aufbewahrung im Thermophor die Bakterienzahl ungefähr so gross ist, wie in der nicht erwärmten Milch. Beide Autoren sprechen ferner ihre Ansicht etwa dahin aus, dass die zur Zeit im Handel befindlichen Thermophore hinsichtlich ihrer Function durchaus nicht gleichwerthig seien.

Verfahren und Gefäss zum Abfüllen sterilisirter Milch. D. R.-P. 111469 von Emil Hilberg[6]) Berlin. Beim Abfüllen grösserer Mengen Milch in kleinere Transportgefässe sollen die letzteren im Augenblick des Füllens sterilisirt und der Zutritt der Luft ausgeschlossen werden. Zu diesem Zweck ist das Abfüllgefäss an seinen entgegengesetzten Enden mit einem Einlass- bezw. Auslasshahn versehen. Beide sind Dreiweghähne. Nachdem das Gefäss entlüftet, sterilisirt und evacuirt ist, verbindet man den Einlasshahn durch Drehen in die geeignete Stellung mit der Milchleitung, worauf sich das Gefäss nach Maassgabe der Evacuirung füllt ohne dass Luft zutreten kann.

Ueber die Abtödtung der Tuberkelbacillen in der Milch durch Einwirkung von Temperaturen unter 100°; von E. Levy und Hayo Bruns[7]). Verff. glauben festgestellt zu haben, dass Milch, die in Flaschen gefüllt im Wasserbade einer Temperatur von 65—70° ausgesetzt wird, in 15 bis 25 Minuten von ihren eventuell lebenden Tuberkelbacillen sicher befreit wird. Auf eine allgemeine Verbreitung im Hausbetriebe kann ein solches Verfahren keinen Anspruch machen; dagegen lässt es sich in Molkereien leicht zur Ausführung bringen. Gesorgt muss dafür werden, dass Milch und Gefässe richtig angewärmt werden. Diese sogenannte Anwärmezeit, die in Rechnung gezogen werden muss, betrug bei den Versuchen der Verff. bis zu 28 Minuten.

---

1) Molkerei-Ztg. 1901, 110. 2) Chem.-Ztg. 1901, 426.
3) Milchztg. 1901, 161; Ztschr. f. Unters. d. Nahr.- u. Genussm. 1901, 892.
4) dies. Ber. 1900, 522.
5) Zentralbl. f. Bakt. u. Parask., II. Abth., B. VII, H. 17 u. 18.
6) Ztschr. f. Unters. d. Nahr.- u. Genussm. 1901, 81.
7) Hyg. Rundsch. 1901, 669.

Untersuchungen über den *Tuberkelbacillengehalt der Milch* von Kühen, die auf Tuberkulin reagirt haben, klinische Erscheinungen aber noch nicht zeigen, berichtete Ostertag[1]). Die fortgesetzten Untersuchungen über den Tuberkelbacillengehalt der Milch lediglich auf Tuberkulin reagirender Kühe haben das Ergebnis früherer Versuche und anderer Forscher bestätigt. Alle diese Untersuchungen haben ergeben, dass die Milch lediglich auf Tuberkulin reagirender Kühe Tuberkelbacillen nicht enthält.

H. Kreis[2]) untersuchte mehrmals die *Milch von an Maul- und Klauenseuche erkrankten Kühen*, wobei ganz beträchtliche Veränderungen in der chemischen Zusammensetzung solcher Milch beobachtet wurden. Gewöhnlich trat eine Verminderung des Säuregrades und eine bei einzelnen Kühen ganz ausserordentliche Steigerung des Fettgehaltes ein. Es wurden bis zu 11 % Fett gefunden, 6 % waren gar nicht selten. Andererseits gab es auch Milch mit nur 1,2 % Fett. Der niedrigste Säuregrad entsprach 2 Säuregraden.

Untersuchungen über den Einfluss der Menge des aufgenommenen Wassers auf die Milchsecretion des Rindes; von B. Koch[3]). Nach den Ergebnissen der Untersuchungen des Verf.'s ist eine Erhöhung der Milchmengen durch starke Salzgaben und dadurch gesteigerte Wasseraufnahme, sowie eine erhebliche Verminderung des Gehaltes der Milch an Trockensubstanz und deren einzelnen Bestandtheile ausgeschlossen.

Fütterungsversuche mit Palmkernkuchen, Palmkernschrot, Leinmehl, Ricinusmehl und Erdnussmehl bei Milchkühen; von E. Ramm, C. Momsen und Th. Schumacher[4]).

Ueber den Einfluss des Nahrungsfettes auf Menge und Zusammensetzung der Milch haben Beger, Doll, Fingerling, Hancke, Sieglin, Zielstorff und Morgen[5]) sehr interessante Fütterungsversuche an Milchschafen angestellt, indem sie einer Normalration eine andere gegenüber stellten, die einen extrem niedrigen Fettgehalt besass. Das Normalfutter bestand aus Heu, Sesamkuchen und Stärkemehl, im zweiten Jahre aus Heu, getrocknetem Kleber, Stärkemehl und Erdnussöl, das fettarme Futter aus Stärkemehl, Kleber, Zucker und extrahirtem Strohstoffe. Die Rationen enthielten pro Tag und Stück von etwa 50 kg Lebendgewicht im Durchschnitt 167 g verdauliches Eiweiss und 600 g verdauliche stickstofffreie Stoffe einschl. Fett. Der Fettgehalt betrug bei der fettarmen Ration etwa 10 g, bei der Normalration etwa 50 g. Das Futter wurde gut genommen. Die Versuche ergaben folgende Resultate: 1. Das Nahrungsfett, in Form von Sesamkuchen oder Erdnussöl verabreicht, übt unter gewissen Bedingungen einen sehr erheblichen Einfluss auf den Fettgehalt der Milch aus, woraus zu schliessen ist, dass es bis zu einem gewissen Grade als Material für Bildung des Milchfettes dienen kann. 2. Wird in einer Ration mit dem Nährstoffverhältnisse von 1 : 3,6 bis 3,7 und einem Gehalte von rund 1 g Fett auf 1 kg Lebendgewicht die Fettmenge, unter Ersatz durch die äquivalente Menge an Kohlenhydraten, bis auf $^1/_5$, also 0,2 g auf 1 kg Lebendgewicht, vermindert, so bewirkt dies eine Verminderung des producirten Milchfettes um rund 14 g pro Tag und Tier = 34 % der bei Normalfutter producirten Fettmenge (bezw. um 8,8 g = 19 % der bei gleichem Mischfutter unter Beigabe von Fett producirten Menge). 3. Durch Verminderung des Nahrungsfettes wird der Fettgehalt der Milchtrockensubstanz um durchschnittlich 7,1 % vermindert, während der Gehalt an Zucker, Asche und Stickstoff bei allen Versuchen eine Erhöhung erfährt. Die Wirkung des Nahrungsfettes ist also eine ein-

1) Ztschr. f. Hyg. 1901, XXXVIII, 415.
2) Chem.-Ztg. 1900, 480.
3) Journ. f. Landw. 1901, 61; Ztschr. f. Unters. d. Nahr.- u. Genussm. 1901, 889. 4) Milch-Ztg. 1900, 291, 309, 340, 353; Ztschr. f. Unters. d. Nahr.- u. Genussm. 1901, 269. 5) Chem.-Ztg. 1901, 951.

seitige: eine Vermehrung desselben erhöht bis zu einer gewissen Grenze allein den Fettgehalt, nicht aber den Gehalt an anderen Bestandtheilen. 4. Der Einfluss des Nahrungsfettes in dem eben erwähnten Sinne scheint sich nur bis zu einer gewissen Grenze geltend zu machen, während eine Vermehrung über diese Grenze hinaus eine ganz verschiedene, durch die Individualität des Thieres beeinflusste Wirkung hervorrufen kann.

Beiträge zur Kenntniss der natürlichen Milchgerinnung; von Y. Kozac[1]). Bei der natürlichen Milchgerinnung entwickeln sich neben Milchsäure, Aethylalkohol, Essig- und Bernsteinsäure, jedoch stets nur in ganz geringen Mengen. Von grossem Einfluss auf die Art der gebildeten Säuren ist die Temperatur, bei der sich die Gährung vollzieht. Bei Zimmerwärme entsteht fast ausschliesslich Rechtsmilchsäure, bei Brutwärme dagegen inactive Milchsäure und daneben noch Aethylalkohol, Essigsäure und Bernsteinsäure. Bei längerer Dauer des Processes und Aufbewahrung der geronnenen Milch tritt allmählich eine tiefer greifende Zersetzung sowohl der stickstofffreien, als auch der stickstoffhaltigen Substanzen ein. Dabei werden die ursprünglich gebildeten Gährungserzeugnisse, besonders die Säuren, nach und nach verzehrt, und zwar scheint die Rechtsmilchsäure eher als die Linksmilchsäure der Zerstörung anheimzufallen. Die Bildung von Pepton tritt häufig ein und zwar bei Brutwärme schon mit der Gerinnung zugleich Der weitere Abbau der Eiweissstoffe dagegen pflegt erst dann stattzufinden, wenn die entstehenden Säuren, besonders die Milchsäure, fast völlig zerstört worden sind. Es treten alsdann Ammoniak, Trimethylamin und Bernsteinsäure auf. Die Erreger der natürlichen Milchgerinnung stellen keine einheitliche Art dar, sondern gehören drei scharf von einander geschiedenen Bakterienarten an; auch die Colibazillen scheinen sich unter Umständen an dem Vorgange der Zersetzung zu betheiligen. Der Bacillus Acidi laevolactici erzeugt aus dem Zucker im wesentlichen Linksmilchsäure, daneben auch Aethylalkohol und eine mehr oder weniger ansehnliche Menge von Essig- und Bernsteinsäure. Ueber die gleiche Fähigkeit verfügen auch die in der Milch vorkommenden Bakterien aus der Coligruppe.

Ueber den Zustand des Calciumphosphats in der Milch und über einen neuen Bestandtheil der Milch; von A. J. Danilewsky[2]).

Bildung von Schwefelwasserstoff beim Kochen der Milch. Wie K. Oppenheimer[3]) festgestellt hat, entwickelt Milch bei irgendwie andauerndem Kochen Schwefelwasserstoff. Eine Umfrage bei verschiedenen Hausfrauen hat auch ergeben, dass die Thatsache denselben nicht unbekannt ist, dass Milch öfters beim Kochen einen unangenehmen Geruch nach faulen Eiern entwickelt. Oppenheimer hat sich ferner davon durch den Versuch überzeugt, wobei er den Hals der Kochflasche mit Wattepfropfen abschloss, die halbirt waren und in der Mitte mit Bleizuckerlösung getränktes Filtrirpapier enthielten. Diese Zersetzung war schon nach ca. 5 Minuten langem Kochen festzustellen und nach 30 Minuten zeigte sich intensive schwärzlichbraune Färbung, bedingt durch die infolge der leichten Zersetzlichkeit des Eiweiss stattgefundene Bildung von Schwefelwasserstoff.

---

1) Ztschr. f. Hyg. 1901, XXXVIII, S. 386.
2) Wratsch 1901, 549; Ztschr. f. Unters. d. Nahr.- u. Genussm. 1901, 889.
3) D. Med. Ztg.

Ueber die Zusammensetzung von Milch und Molkereiproducten; von H. Droop-Richmond[1]). Aus Durchschnittszahlen, welche aus 14000 Milchproben berechnet sind, haben sich verschiedene interessante Schlüsse ergeben. Die niedrigsten Zahlen für Fettgehalt wurden im Juni, die höchsten im October gefunden. Die Menge der fettfreien Trockensubstanz ist höher bei trocknem Wetter als bei feuchtem. Das von Dupong zur Unterscheidung gekochter Milch von ungekochter vorgeschlagene p-Phenylendiamin lässt sich nach Beobachtung des Verf. vortheilhaft durch m-Phenylendiamin ersetzen. Die mit diesen in frischer Milch entstehende Färbung hält länger an und wird beim Schütteln mit Amylalkohol von diesem aufgenommen. Die Faber'sche Albuminprobe ist aber trotzdem zur Controle heranzuziehen, da die Färbung mit Phenylendiamin bei anormaler Milch nicht immer eintritt.

Bei der vollständigen Analyse von Milchpräparaten zeigt es sich öfters, dass die addirten procentischen Mengen der Einzelbestandtheile der Trockensubstanz eine kleinere Zahl ergeben, als bei der direkten Trockensubstanzbestimmung gefunden wird. Der Grund wurde von P. Vieth[2]) in der Milchzuckerbestimmung gesucht, welche polariskopisch ausgeführt wird. Die Richtigkeit dieser Vermuthung wurde durch folgende Untersuchungen bestätigt gefunden. Rohe Milch polarisirte 5,50, nach einstündigem Erhitzen auf 100° C. aber 5,40, nach 2 Stunden 5,15, nach 3 Stunden 5,00, nach 4 Stunden 5,00.

Analyse und Conservirung der Milch für die Analyse; von A. Dubois[3]). Zur Untersuchung geronnener Milchproben wendet Verf. folgendes Verfahren an: Man erwärmt das die Probe enthaltende Gefäss auf 30—40° und schüttelt kräftig, wodurch das abgeschiedene Fett wieder gleichmässig vertheilt wird. Darauf füllt man 10 cc der Milch in einen Kolben von 200 cc, fügt abwechselnd je etwa 10 cc Wasser und Milch hinzu bis man schliesslich 100 cc Wasser mit 99 cc Milch gemischt hat. Nach kräftigem Schütteln entfernt man den Schaum durch einen Tropfen Aether und füllt bis zur Marke mit Milch auf. Diese verdünnte Milch wird dann zur weiteren Untersuchung benutzt. Um ein richtiges Ergebniss der Bestimmung der Trockensubstanz zu erhalten, addirt man die durch Zersetzung verschwundene Menge Milchzucker hinzu. Man ermittelt dieselbe auf folgende Weise. Von der aus der Titration mit $^1/_{10}$ Normal-Lauge für 100 cc Milch berechneten Menge Milchsäure (S) subtrahirt man den durchschnittlichen normalen Säuregehalt frischer Milch, welchen Verf. zu 0,17 g ermittelt hat. Die durch die Gährung erzeugte Menge Milchsäure (S—0,17 g) ergiebt dann durch Multiplication mit 0.95 die Menge der vorhanden gewesenen Lactose. Zur Conservirung von Milchproben für die Analyse empfiehlt Verf. einen Zusatz von 5 cc

1) Analyst. 1900, 225; Ztschr. f. Unters. d. Nahr. u. Genussm. 1901, 612.
2) Milch-Ztg. 1900, 328.
3) Rép. de Pharm. 1901, 12; Ztschr. f. Unters. d. Nahr. u. Genussm. 1901, 894.

einer Mischung von 50 g Phenol und 10 cc Alkohol zu einem Liter Milch. Das Phenol soll die Untersuchung in keiner Weise stören.

Untersuchung geronnener Milch. Geronnene Milchproben werden häufig mit Ammoniakflüssigkeit versetzt, um sie in einen untersuchungsfähigen Zustand überzuführen. Es kann fraglich erscheinen, ob in bezüglichen Mischungen das spec. Gewicht der ursprünglichen Milch genügend genau ermittelt werden kann. Nach Versuchen von P. Vieth[1]) gelingt das, wenn auch eine Verdichtung unverkennbar ist. Zu frischer Magermilch vom specifischen Gewicht 1,0333 wurde Ammoniakflüssigkeit vom specifischen Gewicht 0,945 zugesetzt und zwar zu 100 Magermilch

	1	2	3	4	5	10 Ammoniak.
Spec. Gew. ber.	1,0324	1,0316	1,0307	1,0299	1,0291	1,0253
„ „ gef.	1,0326	1,0319	1,0310	1,0302	1,0294	1,0258

ferner zur gleichen Magermilch im geronnenen Zustande

zu 100 Magermilch	3	4	5	10 Ammoniak,
Spec. Gewicht berechnet	1,0307	1,0299	1,0291	1,0253
„ „ gefunden	1,0310	1,0304	1,0297	1,0258

H. Droop-Richmond und J. B. P. Harrison[2]) geben zu je 100 cc saurer Milch 5 cc starke Ammoniakflüssigkeit und bringen am spec. Gew. eine constante Correctur an, die sich aus der Veränderung des spec. Gew. bei Zusatz von 5 cc starken Ammoniaks zu 100 cc frischer Milch ergeben hat. Diese Korrection schwankt von 0,0065—0,007° bei verschiedenen Proben starken Ammoniaks.

Universal-Lactodensimeter nach H. Schrott-Fichtl. Die Firma Joh. Greiner[3]) in München bringt ein neues Lactodensimeter in den Handel, das speciell für Käsereien, Milchuntersuchungen auf Milchleistung der Thiere und besonders auch für die Marktmilch-Controlle bestimmt ist. Das Lactodensimeter hat neben der Scala des specifischen Gewichtes noch eine zweite Scala im gleichen Niveau, welche direct den Werth von $X = 26{,}65\left(\frac{100 \cdot s - 100}{s}\right)$ aus der Fleischmannschen Trockensubstanzformel in Prom. (g) bis auf 0,25 Prom. exact ablesen lässt (also bis auf 0,025 %). Die Fleischmannsche Trockensubstanzformel lautet in Procenten:

$$A = 2{,}665\left(\frac{100 \cdot s - 100}{s}\right) + 1{,}2f -$$

oder in Gramm im Kilogramm ausgedrückt:

$$T = 26{,}65\left(\frac{100 \cdot s - 100}{s}\right) + 12f.$$

Sie besteht also aus den zwei Summanden: X und 12 f (Procent-Fettgehalt). Die Fleischmannsche Formel giebt im allgemeinen einen kleineren Fehler als die gewichtsanalytische Massen-Bestimmung der Trockensubstanz. Bisher hat man bekanntlich das specifische Gewicht der Milch bestimmt und daraus dann die Function in der Formel berechnet. Man hat zur Ablesung von X nur mehr den 12fachen Procentfettgehalt zu addiren, um die Trockensubstanz in Gramm zu erhalten.

Als *Lactodensimeter* zum Gebrauch bei geringen Milchmengen benutzt

1) d. Milch-Ztg. 1900, 328. 2) The Analyst. 1900, 116.
3) Chem. Ztg. 1901, 265.

H. Poda[1]) Araeometer, welche nicht grösser sind, als die zur Fettbestimmung dienenden Araeometer nach Soxhlet. Der zugehörige Cylinder wird an einem Stative in Cardanischen Ringen aufgehängt, wodurch eine stets senkrechte Lage desselben bedingt wird.

Ueber den Nachweis von gekochter und ungekochter Milch; von Utz[2]). Nach den Beobachtungen des Verf.'s giebt das Schaffer'sche Verfahren[3]) die besten Resultate, während das Rubner'sche Verfahren, welches auch in die „Vereinbarungen" aufgenommen ist zur Controlle der Befunde geeignet ist.

Milchcentrifuge Spiral. Die Firma A. W. Kaniss in Wurzen bringt unter dem Namen Spiral eine Centrifuge mit Kurbelantrieb in den Handel, durch deren Anwendung bei einer grossen Zahl auszuführender Fettuntersuchungen mehrfache Vortheile erwachsen. Die Trommel ist zur Aufnahme von 8—32 Butyrometern eingerichtet. Durch 10 bis 15 Kurbeldrehungen in Antrieb gesetzt, macht sie gegen 800 bis 1000 Umdrehungen in der Minute und behält ohne weiteres Drehen der Kurbel diese hohe Tourenzahl für kürzere Zeit mit nur langsam abnehmender Geschwindigkeit bei[4]).

Dieselbe Firma bringt auch eine verbesserte Centrifuge mit Riemenantrieb unter dem Namen „Neurapid" in den Handel[5]).

Ein verbessertes Butyrometer nach System Gerber bringt die Firma A. W. Kaniss[6]) in Wurzen i. S. in den Handel. Die Verbesserung besteht in der Anbringung eines Schraubengewindes im Verschlusshalse des Butyrometers, welches ein Herausfliegen des Gummistopfens infolge der im Innern des Apparates sich entwickelnden Wärme verhindert.

Neue Abmessvorrichtung für die Milchfettbestimmungen nach Babcock und Gerber[7]).

Ueber den Werth des Wollny'schen Milchfettrefraktometers in der Praxis des Apothekers; von Kurt Teichert[8]).

Zur Bestimmung des Fettes in der Milch unter Verwendung von wasserfreiem Natriumsulfat giebt Octave le Comte[9]) in einen Mörser 20 g fein gepulvertes wasserfreies Natriumsulfat, fügt 10 cc Milch hinzu, rührt um, bis eine homogene Masse entstanden ist, lässt unter einer Glasglocke eine Stunde im Laboratorium stehen und bringt die compacte Masse in ein Glasrohr von 0,20 m Länge und 0,03 m Breite. Das Glasrohr ist in eine Spitze ausgezogen. In diese giebt man einen Wättepfropfen und darauf 2—3 g wasserfreies Natriumsulfat. Den Mörser reinigt man mit etwas wasserfreiem Natriumsulfat. Die Masse wird mit wasserfreiem Aether erschöpft, dieser in einer Schaale abgedampft und der Rückstand gewogen.

Neues Verfahren zur Bestimmung des Fettes in Molkereiproducten. Das von Lindet[10]) ausgearbeitete Verfahren beruht auf der Löslichkeit des Kaseïns in einer concentrirten Resorcinlösung. Der vom Verfasser für diese Bestimmungen construirte Apparat besteht aus einem Glascylinder von 15 bezw. 18—20 cc Inhalt, je

1) Ztschr. f. Unters. d. Nahr- u. Genussm. 1901, 22.
2) Pharm. Centralh. 1901, 149. 3) Dies. Ber. 1900, 513.
4) Pharm. Ztg. 1991, 573. Abbld.
5) Apoth. Ztg. 1901, 383. Abbldg.
6) D. Landw. Presse 1901, 438.
7) Milchztg. 1901, 180. 8) Pharm. Ztg. 1901, 321.
9) Journ. de Pharm. et de Chim. 1901, 58.
10) Journ. de Pharm. et de Chim. (6), 11, 368—73.

nachdem, ob es sich um die Bestimmung des Fettgehalts von Milch oder Käse handelt. Das Gefäss ist auf der einen Seite durch einen Kautschukstopfen verschlossen, durch den ein Glasstab hindurchgeht und endigt auf der anderen Seite in eine enge, graduirte, oben offene Röhre. Wenn es sich um die Fettbestimmung in Milch handelt, so ist die eben erwähnte, graduirte Röhre in 60 $^1/_{10}$ Grade getheilt; 1° entspricht 1 % Fett bei Verwendung von 5 cc Milch zur Analyse, d. h. 1° enthält bei 15° 0,0577 cc Fett (1 g Butter entspricht bei 15° 1,154 cc). Soll der Fettgehalt von Käse bestimmt werden, so ist die graduirte Röhre in 50 Grade getheilt; jeder Grad entspricht 1 % Fett bei Verwendung von 1 g Käse zur Analyse, d. h. jeder Grad enthält 0,01154 cc Fett. Handelt es sich um die Bestimmung des Fettgehaltes der Milch, so stellt man den Apparat zunächst auf den Kopf, verschliesst das graduirte Rohr durch ein Stückchen Kautschukschlauch mit Klemmschraube und füllt diesen Theil des Apparates mit Quecksilber. Es geschieht dies deshalb, um zu verhindern, dass Kaseïn, wenn es sich einmal nicht glatt lösen sollte, in das graduirte Röhrchen gelangt. Man bringt darauf in den Apparat 5 g Resorcin, 5 cc Milch, 2 Tropfen Natronlauge von 36° Bé. und 1 Tropfen einer Farbstofflösung (Gentianaviolett oder Sulfofuchsin) und verschliesst den Apparat, indem man den Gummistopfen durch eine Kupferdrahtligatur vor dem Herausfallen schützt. Der Glasstab ragt zu dieser Zeit nur eben in den Apparat hinein. Man dreht den Apparat wieder um, entfernt das Stückchen Kautschukschlauch von dem graduirten Röhrchen und hängt den Apparat in ein siedendes Wasserbad, so, dass das graduirte Röhrchen fast vollständig von Wasser umgeben ist. Das Kaseïn löst sich sehr schnell, zumal beim Schütteln. Sobald man mit Hülfe der Lupe Fettkügelchen in der Flüssigkeit bemerkt, drückt man durch Eingiessen von Quecksilber durch das graduirte Röhrchen die Flüssigkeit bis an den Anfang dieses Röhrchens, nimmt darauf den Apparat aus dem Wasserbad heraus und drängt in dem Maasse, wie sich das Fett an der Oberfläche der Flüssigkeit klärt, dieses in die graduirte Röhre hinein, dadurch, dass man den Glasstab vorsichtig in den Apparat hineinschiebt. Wenn 2 Ablesungen in Zwischenräumen von je 10 Minuten keine Volumveränderung der Fettschicht mehr erkennen lassen, so ist die Analyse beendigt. Trennt sich die Fettschicht besonders schwierig von der Kaseïnlösung, so kann man dieses dadurch erleichtern, dass man den Apparat in einem Luftbad auf 100° erhitzt. Die Bestimmung des Fettgehalts von Käse ist bedeutend einfacher, da sich die beiden Schichten hier sehr viel leichter trennen. Man bringt in den Apparat, nachdem man das graduirte Röhrchen mit Quecksilber gefüllt hat, 1 g Käse und ungefähr 15 cc einer warmen, 50 %igen Resorcinlösung, verschliesst den Apparat mit dem Kautschukstopfen und erhitzt ihn im Wasserbad. — Will man den Fettgehalt eines Rahms bestimmen, so muss man denselben vorher mit

Wasser soweit verdünnen, dass der Fettgehalt der Flüssigkeit ungefähr dem der Milch entspricht.

Die Bestimmung des Fettes in mit Zucker eingedickter Milch nach dem Babcock'schen Verfahren; von E. H. Farrington[1]). Zur Bestimmung des Fettgehaltes Rohrzucker enthaltender, condensirter Milch verdünnt man 40—60 g derselben auf 200 cc und zieht die üblichen 17,6 cc der erhaltenen Mischung in das Centrifugenröhrchen. Dann setzt man etwa 3 cc der Schwefelsäure hinzu und bewirkt durch 6 Minuten anhaltendes Centrifugiren in einer durch Dampf geheizten Centrifuge eine glatte Trennung des ausgeschiedenen Gerinnsels von der Molke. Die letztere, welche ganz klar ist, giesst man fort und wiederholt das Centrifugiren nach Zusatz von etwa 10 cc Wasser und 3 cc Schwefelsäure und Durchmischen des Röhreninhalts. Die klare Lösung giesst man wiederum weg, giebt 17,5 cc Schwefelsäure auf der nun fast zuckerfreien Rückstand und verfährt wie bei einer gewöhnlichen Milchuntersuchung.

Schwankungen im Fettgehalte der Milch und Fettgehaltsbestimmungen einzelner Kühe; von J. Boy[2]). Nach Untersuchungen des Verf. kommen zwischen der Morgen- und Abendmilch Schwankungen bis zu 1 % im Fettgehalt vor. In der Regel ist die Morgenmilch im Sommer um 0,7 %, im Winter um 0,78 % an Fett ärmer als die Abendmilch, umgekehrte Fälle kommen jedoch auch vor.

Der Fettgehalt der Marktmilch in Rotterdam betrug nach A. Lam[3]) im Jahre 1900 in den Monaten Januar bis Dezember: 3,13, 3,18, 3,09, 3,16, 2,95, 2,93, 2,80, 3,0, 3,0, 3,16, 3,21, 3,15; Jahresmittel 3,075 %.

Der Fettgehalt von Magermilch und Buttermilch wurde zur Kontrolle des Betriebes im milchwirthschaftlichen Institute Hameln möglichst täglich bestimmt. Nach P. Vieth[4]) schwankte der Fettgehalt der gemischten Magermilch in 253 untersuchten Proben von 0,1 bis 0,3 % und betrug im Durchschnitt 0,21 %. 279 dem Hauptbetriebe entstammende Buttermilchproben enthielten 0,2 bis 1,15, im Durchschnitt 0,58 % Fett.

Zur Bestimmung des Milchzuckers; von R. Broquet und C. Dethier[5]). Die Verff. haben gefunden, dass bei der Anwendung von Bleiessig bei der polarimetrischen Bestimmung des Milchzuckers zu niedrige Resultate gefunden werden. Richtige Resultate erhält man bei der Verwendung von neutralen Bleiacetat.

Dieselben Beobachtungen wurden bereits früher von H. Pellet[6]) gemacht und mitgetheilt.

Die Bestimmung des Milchzuckers mit dem Wollnyschen Milchrefractometer; von R. Braun[7]). 5 cc Milch werden mit 5 Tropfen einer 4 %igen Chlorcalciumlösung versetzt, das Gläschen verschlossen und 10 Minuten in kochendes Wasser gestellt. Hierauf wird auf 17,5° abgekühlt, das Serum in ein Glasröhrchen, welches

1) Amer. Chem. Journ. 1900, 267; Ztschr. f. Unters. d. Nahr.- und Genussm. 1901, 610.
2) Milch-Ztg. 1900, 501. 3) Chem.-Ztg. 1901, 694.
4) D. Milch.-Ztg. 1900, 327.
5) Bull. Assoc. Belge Chim. 1900, 265. 6) ebenda, 348.
7) Milchztg. 1901, 786; Ztschr. f. Unters. d. Nahr.- u. Genussm. 1901, 897.

mit einem als Filter dienenden Bäuschchen Watte verschlossen ist, aufgesogen, und ein Tropfen zwischen die Refractometerprismen gebracht. Man liest bei 17,5° ab. Die abgelesenen Grade geben dann nach einer Tabelle direct die Procente Milchzucker.

Die Bestimmung des Milchzuckers in der Milch; von L. Gallin[1]). Die Menge des Milchzuckers ergiebt sich aus folgender Gleichung:

$$\text{Milchzucker} = \frac{E + C + Ag 1000 . D . 2{,}074}{1000 - D . 2{,}074 . 0{,}652}$$

Hierbei bedeutet: E der Wassergehalt von 1 l Milch erhalten aus dem Litergewicht und der Trockensubstanz, C die Asche der Milch in Volumen, erhalten aus dem Gewicht der Asche durch Multiplication mit 0,437. Ag das gebundene Wasser der Asche (ca. 3% des Aschengewichtes; D die Drehung des Serums, welches durch Mischung der Milch mit dem gleichen Volumen einer Lösung von 10 g Pikrinsäure in 50 g Essigsäure und 1000 g Wasser erhalten wird. Die Producte D. 2,074 bezw. D. 2,074.0,652 geben den Gehalt an Lactose in 1000 cc Serum in Gewichts- bezw. Raumtheilen an.

Zur Bestimmung des Zuckers in condensirter Milch eignet sich nach F. Schaffer und J. Schütz[2]) das Verfahren von Ritthausen am besten. Verff. bedienen sich dieser Methode in nachstehender Weise:

Milchzuckerbestimmung: 50 gr. condensirte Milch werden mit Wasser auf 200 cc verdünnt, 25 cc hiervon sind mit Fehling'scher Kupferlösung (34,64 gr. $CuSO_4 + 5 H_2O$ auf $^1/_2$ l) und 1,8 cc N.-Natronlauge zu versetzen und auf 500 cc zu bringen. Vom sofort entstandenen Niederschlage wird abfiltrirt. Das Filtrat darf schwach sauer oder neutral, nicht aber alkalisch sein. 100 cc des Filtrates + 50 cc Fehling'sche Lösung werden 6 Minuten lang im Sieden erhalten, und weiter verfährt man wie gewöhnlich. — Für die Rohrzuckerbestimmung werden 50 cc des Filtrates mit Salzsäure invertirt, abgekühlt, neutralisirt, auf 200 cc gebracht und davon 50 cc nach Allihn weiter behandelt.

Ueber die Veränderung der Acidität der Milch beim Erhitzen; von M. Höft[3]). Die Untersuchungen des Verf.'s haben ergeben, dass durch das Erhitzen der Milch eine Verringerung der Acidität stattfindet, welche in einigen Fällen bis zu $^1/_{10}$ der ursprünglichen Acidität betrug.

Einige *Analysen von Backhaus'scher Kindermilch* wurden von A. Olig[4]) mitgetheilt. Die Zusammensetzung der verschiedenen Proben war folgende:

(Siehe Tabelle auf folgender Seite).

Eine wesentliche *Verschärfung der Diphenylaminreaction auf Salpetersäure* beim Nachweise von Wasser in Milch lässt sich nach Rud. Hefelmann[5]) mit dem natürlichen oder mit dem Essigsäure-Serum der Milch erreichen, wenn man wie folgt verfährt: In ein Likörglas giebt man 1 cc Milchserum und unterschichtet

1) Journ. Pharm. Chim. 1900, 61; Ztschr. f. Unters. d. Nahr.- u. Genussm. 1901, 897.
2) Schweiz. Wschr. f. Chem. u. Pharm. 1901, Nr. 12.
3) Milchztg. 1901, 103.
4) Ztschr. f. Unters. d. Nahr.- u. Genussm. 1901, 541.
5) Ztschr. für öff. Chem. 1901, 200.

	Wasser	Caseïn	Albumin	Molkenprotein	Fett	Milchzucker	Salze
Ia	90,36	0,92	0,06	0,28	2,51	5,54	0,33
Ib	89,94	0,95	0,07	0,23	2,95	5,53	0,33
IIa	90,42	1,76	0,07	0,17	2,69	4,51	0,38
IIb	90,41	1,66	0,08	0,15	2,87	4,47	0,36
IIIa	88,65	2,89	0,06	0,19	3,12	4,49	0,60
IIIb	88,48	2,68	0,04	0,18	3,42	4,54	0,66

vorsichtig mit einer Lösung von einigen Körnchen Diphenylamin in concentrirter Schwefelsäure. Alsdann streut man einige kleine Körnchen salpetersäurefreies Kochsalz auf das schwimmende Milchserum. Die Salzkörnchen sinken unter bis auf das Niveau der concentrirten Schwefelsäure. Durch das sich hier entwickelnde Salzsäuregas wird das an der Berührungszone des Serums und der Schwefelsäure ausgeschiedene Serumeiweiss in die Höhe getrieben und man erhält bei Anwesenheit von Salpetersäure in der Milch sofort oder nach kurzer Zeit eine schöne blaue Zonenreaction. Man wende so wenig Kochsalz wie möglich an und vertheile die kleinen Körnchen möglichst gleichmässig auf die Serumoberfläche. — Diese Modification der Diphenylaminzonenreaction empfiehlt sich zwar auch bei Wasseruntersuchungen, erübrigt sich aber da, wo man Cimminos Reagens oder eine Lösung von Diphenylamin in concentrirter Salzsäure vorräthig hält.

Den Beweis des Ueberganges von Alkohol in die Milch aus alkoholhaltiger Nahrung liefert ein Bericht von K. Teichert[1]) nach welchem nach Verfütterung alkoholartiger Schlempe an Kühe und Schafe die erzielte Milch infolge eines durch die Lieben'sche Jodoformreaction sicher nachgewiesenen geringen Alkoholgehaltes derartig verändert war, dass die damit genährten Kälber und Lämmer zumeist bald nach der Geburt starben.

Zum Nachweis von Alcohol in der Milch; von Uhl und O. Henzold[2]). Verff. erhielten bei der Destillation wiederholt aufgekochter Milch mit Wasserdampf stets Destillate, welche die Jodoformreaction gaben, dagegen mit Eisessig und Schwefelsäure keinen Essigester bildeten. Durch schweflige Säure entfärbte Fuchsinlösung wurde durch das Destillat roth gefärbt, durch Salzsäure wieder entfärbt. Verff. nehmen daher an, dass die Jodoformreaction nicht auf Alcohol, sondern auf aldehydartige Körper zurückzuführen ist, welche vielleicht aus dem Milchzucker durch Zersetzung entstehen. Auch durch Destillation von aufgeschlemmten Caseïnpräparaten mit Wasserdampf erhielten die Verff. Destillate, welche die Jodoformreaction gaben.

Bildung von Essigsäure in Milch durch Milchsäurebacterien. Da die Umwandlung des Milchzuckers in Milchsäure einigermaassen complicirt ist und sich durch eine genaue chemische Formel nicht ausdrücken lässt, so

1) Milch-Ztg. 1901, Nr. 10.
2) Milch-Ztg. 1901, 181; Ztschr. f. Unters. d. Nahr.- u. Genussm. 1901, 899.

hat man sich damit begnügt, letztere auf folgende Weise zu bezeichnen: $C_{12}H_{22}O_{11} + H_2O = 4\,C_3H_6O_3$, da der grösste Theil der bei der Milchsäuregährung gebildeten Producte aus Milchsäure besteht. Es werden jedoch durch diesen Process noch andere Producte gebildet, unter welchen Essigsäure, Aethylalkohol und etwas Gas (hauptsächlich Kohlensäure) erwähnt werden müssen. Die Essigsäure nimmt unter den bei der Milchsäuregährung gebildeten Gährungsproducten der Menge nach den zweiten Platz ein, doch finden sich Angaben über die unter verschiedenen Umständen gebildete Menge derselben in der Milch in der bacteriologischen Literatur noch sehr wenig. Chr. Barthel[1]) stellte daher, anschliessend an frühere Beobachtungen von Oppenheimer und von Kayser, Versuche an, um die Menge der in ein und derselben Milch und durch ein und dieselbe Bacterienart, aber unter verschiedenen äusseren Umständen producirten Essigsäure zu ermitteln. Verfasser isolirte zu diesem Zwecke zunächst aus freiwillig geronnener Milch ein Milchsäurebacterium. Diese Bacterienart stimmte in morphologischer und biologischer Hinsicht mit Leichmanns Bacterium lactis acidi, welches von mehreren Forschern als der gewöhnlichste Erreger des freiwilligen Sauerwerdens der Milch angesehen wird, vollkommen überein. Die vom Verfasser angestellten und näher beschriebenen beiden Versuchsserien ergaben nun, dass die Gelegenheiten, bei welchen die wenigste Essigsäure gebildet wird, gerade diejenigen sind, bei denen die Milchsäurebacterien am Besten gedeihen und sich entwickeln. Diese Bacterien ziehen die Abwesenheit der Luft einer starken Luftzufuhr vor und gerade bei Abwesenheit der Luft wird die meiste Essigsäure gebildet. Die Milchsäurebacterien gedeihen auch am Besten bei einer Temperatur von etwas über 30° C. und bei dieser Temperatur wird die wenigste Essigsäure gebildet. Letztere dürfte daher wohl als ein gewissermaassen pathologisches Product des Zellenlebens der Milchsäurebacterien angesehen werden, ähnlich wie bei der Alkoholhefe, weil die Menge dieser Producte dann vermehrt wird, wenn die Bacterien unter für sie ungünstigen Bedingungen leben.

Formaldehyd in der Milch weist Luebert[2]) in der Weise nach, dass 5 g grob gepulvertes Kaliumsulfat in eine 100 cc-Flasche gebracht werden, 5 cc der verdächtigen Milch zugesetzt und 10 cc Schwefelsäure von 1,84 spec. Gewicht vorsichtig an der Wand der Flasche hinablaufen gelassen werden. Man lässt dann ruhig stehen, bis eine violette Färbung eingetreten ist. Bei Gegenwart von Formaldehyd tritt die violette Färbung des Kaliumsulfats in wenigen Minuten ein und verbreitet sich nach und nach durch die ganze Flüssigkeit. Ist kein Formaldehyd zugegen, so nimmt die Flüssigkeit sofort eine braune, rasch in schwarz übergehende Farbe an. Milch, die vorher mehrere Stunden gestanden hat, giebt die Reaction schneller als frische. Die Empfindlichkeit reicht bis zu 1 Th. Formaldehyd in 250 000 Th. Milch.

Formaldehyd als Conservirungsmittel für Milch. Auf Grund einer mehrere Hunderte von Proben umfassenden Versuchsreihe, bei welcher zur Milchconservirung ein Präparat „Preservaline" zur Verwendung kam, das sich als 1,587 %iger Formaldehyd erwies, und von dem 1—2 Löffel voll auf ca. 40 Liter Milch empfohlen waren, kommt J. Moechel[3]) zu folgendem Schluss: Um Zersetzung der Milch zu verhüten, ist es vollkommen zulässig, Formaldehyd in geeigneter Menge der Milch zuzusetzen; doch

1) Centralbl. f. Bact. 1900, II, 417. 2) Chem. Ztg. 1901, Rep. 291.
3) Chem. Ztg. 1900, Rep. 122.

muss dieser Zusatz sofort nach dem Melken geschehen und nicht später, also nur von dem Molkereileiter. Auch F. K. Tunicliffe und O. Rosenheim[1]) fanden, dass Formaldehyd in Dosen, die die zur Conservierung nöthigen weit überschreiten (1 : 5000 in Milch, 1 : 9000 in der Gesammtnahrung), bei gesunden Kindern keinerlei, bei schwächlichen einen leicht steigenden Einfluss auf die Stickstoff- und Phosphorausscheidung, sowie die Fettzersetzung ausübt, aber die Darmfäulniss garnicht und das Allgemeinbefinden nicht im Mindesten beeinflusst.

Ein schnelles Verfahren zum *Nachweis von Anilinorange und Formaldehyd* in der Milch wurde von H. C. Lythgoe[2]) beschrieben. Etwa 15 cc Milch werden in einer Porcellanschaale mit ebensoviel rauchender Salzsäure (1,20 spec. Gew.) durch Hinundherbewegen gemischt. Bei Gegenwart von Anilinorange zeigt das ausgeschiedene Caseïn eine Rosafärbung, während dasselbe sonst höchstens gelblich gefärbt wird. Erhitzt man die Mischung nach Zusatz eines Tropfens Eisenchloridlösung, so tritt Purpurfärbung auf, wenn Formaldehyd zugegen ist.

Verfahren zur Ausscheidung flüssiger concentrirter Fettmilch im Gefrierprocess. D. R. P. 111410 von Joh. Leonh. Seyboth[3]), München.

Darstellung einer leicht verdaulichen, als Säuglingsnahrung geeigneten Milch von S. Sztékely. Nach den Angaben des Erfinders wird in einem luftdicht verschliessbaren Gefässe in frische kuhwarme Milch comprimirte Kohlensäure eingeleitet, bis der Kohlensäureüberdruck ca. 20 Atmosphären beträgt. Kalt gewordene Milch erwärmt man auf eine der Körperwärme gleichkommende Temperatur. Dann wird die Milch mit der Kohlensäure durch Schütteln oder Umrühren ca. 3 Minuten in innige Berührung gebracht, wodurch sich etwa die Hälfte des Caseïns abscheidet, von welchem die Milch abfiltrirt wird. Man erhält durch diese Methode eine Kindermilch mit ungefähr dem halbem Caseïngehalt der Kuhmilch und hat ausserdem den grossen Vortheil, dass man das schwer verdauliche Caseïn von der Milch getrennt hat und daher die auf diese Weise gewonnene Kindermilch nicht bloss der Quantität, sondern auch der Qualität des darin gebliebenen Caseïns nach der Frauenmilch ähnlicher gemacht hat. Will man mehr Caseïn ausscheiden, so muss man die Milch auf höhere Temperatur erwärmen und die Kohlensäure länger einwirken lassen[4]).

Rose's Diabetesmilch wird von den Rheinischen Nährmittelwerken in Köln a. Rh. und Berlin aus den Grundstoffen der animalischen Milch mit Ausnahme des Milchzuckers aufgebaut. Sie ist absolut zuckerfrei, von geringem Eiweissgehalt, von hohem Fettgehalt und von angenehmem Geschmack. Der Fettgehalt betrug ursprünglich 5 %, wurde aber auf Veranlassung von Sandmeyer auf 10 % erhöht. Der Eiweissgehalt beträgt 2,29 %, ausserdem sind an Mineralstoffen 0,17 % und sonstigen stickstofffreien Substanzen 1,24 % vorhanden. Die Diabetesmilch stellte ein sahnenartiges Getränk dar, von aromatischem, schwach süsslichem Geschmacke; eventuell sind kleine Zusätze von Cognac, Thee oder Cacao zu machen. Die Milch wurde gern genommen und rief keinen Widerwillen und keine Verdauungsstörung hervor. Es gelang selbst in schweren Fällen von Diabetes, durch den Gebrauch der Diabetesmilch nicht nur das Körpergewicht zu erhalten, sondern sogar noch eine Steigerung desselben zu erzielen[5]).

---

1) Centralbl. f. Physiol. 1901, No. 2. 2) Journ. Amer. Chem. Soc. 1900, 813. 3) Ztschr. f. Unters. d. Nahr.- u. Genussm. 1901, 81. 4) Pharm. Centralh. 1901, 333. 5) Ebenda 12.

Wasserlösliches Milchpulver. Um ein Milchpulver, welches schon in kaltem Wasser zum grössten Theile löslich ist, zu erhalten, wird Magermilch unter Zusatz von Trinatriumcitrat im Vakuum zur Trockne gedampft. D. R. P. 128 622. Chem. Fabr. Rhenania, Aachen.

Kefyr und Kefyrmilch von H. Weidemann[1]). Dass die Kefyrmilch früher trotz ihrer vielen Vorzüge nicht grössere Anerkennung und weitere Verbreitung gefunden hat, führt Verf. auf die theilweise umständliche wie unzweckmässige Bereitungsweise zurück, welche darin bestand, dass durch einfaches Uebergiessen der Kefyrkörner mit Milch, 24 Stunden lang dauerndes Stehenlassen (Milchsäuregährung), sodann geeignete Verdünnung mit Milch und Abfüllen derselben auf Flaschen ein Präparat gewonnen wurde, welches nur 2 bis 3 Tage sich hielt und bald der Zersetzung unterlag. Verf. giebt nun ein völlig hiervon abweichendes Verfahren an, um eine gleichmässige, rahmartige, leicht brausende und wie Lagerbier schäumende, vorzüglich schmeckende Kefyrmilch herzustellen. Der therapeutische Werth derselben liegt in einer theilweisen Veränderung des Caseïns in lösliche Hemialbumose, Acidalbumin und Pepton, sowie darin, dass der Haupttheil desselben so fein zum Gerinnen gebracht wird, dass die Kefyrmilch dadurch leicht verdaulich wird und zugleich durch die gebildete Kohlensäure und den Alkohol angenehm schmeckt. Er betrachtet bei der Herstellung den mit Milch verdünnten Abguss, wie oben beschrieben, nicht als End-, sondern als Ausgangsproduct zur Darstellung. Die Kefyrkörner werden drei Stunden in lauwarmes Wasser zum Quellen gelegt, dann auf einem Sieb gut abgespült, mit einem Liter pasteurisirter Milch übergossen und das Ganze 24 Stunden bei 15 bis 18° stehen gelassen. Die Milch wird am folgenden Tage durch ein Sieb abgegossen und durch neue ersetzt. Dies wird mehrere Tage in derselben Weise fortgesetzt, bis sämmtliche, ursprünglich am Boden liegenden Kefyrkörner an die Oberfläche der Milch gestiegen sind. Nun wird die Milch nicht mehr fortgegossen, sondern zur Herstellung der Kefyrmilch verwendet, mit der dreifachen Menge Milch verdünnt, auf Flaschen gefüllt und 24 Stunden bei 15 bis 18° der Nachgährung überlassen. Diese dann dickgewordene Flüssigkeit wird schliesslich zur Herstellung der eigentlichen Kefyrmilch verwendet, indem dieselbe mit der zehnfachen Menge Milch verdünnt auf Flaschen gefüllt und unter mehrmaligem Umschütteln der Nachgährung überlassen wird. Zur weiteren Darstellung werden am nächsten Tage mehrere der fertigen Milchflaschen vom vorhergehenden Tage mit der zehnfachen Menge Milch versetzt und solange hiermit täglich fortgefahren, wie sich Aroma und Geschmack erhalten. Zweckmässig macht man alle acht Tage einen neuen Ansatz aus dem Abguss der Pilze; letztere müssen dagegen vom Säureüberschuss durch Auslaugen mit 1 %iger Sodalösung befreit werden. Sie sind dann unbegrenzt haltbar.

Ueber Herstellung, Zusammensetzung und Eigenschaften des Kephyrs; von E. Dervide[2]).

Ueber den Kumysbacillus; von D. Schipin[3]).

Kalf room; von A. Bömer[4]). Unter dem Namen Kalf room (Kälberrahm) bringt die Dutch Cream-Compagny te Delft ein im äusseren dem Kapillärsyrup sehr ähnlich sehendes, schwach gelbliches Erzeugniss in den Handel, welches dazu dienen soll, die durch die Centrifugen-Entrahmung nahezu vollständig fettfreie Magermilch für die Kälberernährung geeigneter zu machen. Das Präparat enthält 15,29 % Wasser, 4,56 % Stickstoffsubstanz (Kaseïn), 45,47 % Fett, 31,94 % Rohrzucker, 0,24 % Asche, 2,50 % sonstige Bestandtheile. Das Fett war hellgelb, flüssig und glich in seinem Geruche voll-

1) Vortrag, gehalten auf der 19. Jahresversammlung der freien Vereinigung bayerischer Vertreter der angewandten Chemie zu Bamberg; Ztschr. f. Unters. d. Nahr. u. Genussm. 1901, 57.

2) Rep. Pharm. 1900, 481; Ztschr. f. Unters. d. Nahr.- u. Genussm. 1901, 616.

3) Centralbl. f. Bakt. II 1900, 775; Ztschr. f. Unters. d. Nahr.- u. Genussm. 1901, 616.

4) Ztschr. f. Unters. d. Nahr.- u. Genussm. 1901, 366.

kommen dem Baumwollsaatöle. Eine ähnliche Mischung erhält man, wenn man eine concentrirte Rohrzuckerlösung mit frischgefälltem Kaseïn erhitzt und in diese Mischung nach und nach Baumwollsaatöl giebt. Ein ähnliches Präparat kommt unter dem Namen „Mielline" in den Handel.

Nach F. W. S. Boekhart[1]) stellt man ein sehr ähnliches Präparat auf folgende Weise her: Man reibt einen Theil ungebrannte geschälte Erdnüsse mit vier Theilen Wasser, lässt absitzen und giesst die milchige Flüssigkeit ab In dieser löst man durch Erwärmen auf 50° die nöthige Menge Zucker und emulgirt mit Erdnussöl. — Die Fabrik, welche Kalf room darstellt, verarbeitet Erdnüsse auf Erdnussöl.

Studien über den Säuregehalt der Molken; von H. Höft[2]).

Schwankungen des Fettgehaltes in der Frauenmilch. Nach Gregor[3]) können in dem Fettgehalt der Frauenmilch derselben Mutter Schwankungen zwischen 2,9 und 8,8 % vorkommen.

Ueber den Kochsalzgehalt der Muttermilch und die Einwirkung des Kochens auf die Kalksalze berichtete Zweifel[4]).

N. Lieber[5]) berichtete über die *Umikoffsche Reaction der Frauenmilch.* Die Reaction besteht darin, das 5 cc der zu untersuchenden Milch mit 2,5 cc 10% wässerigem Ammoniak versetzt und 15—20 Minuten lang auf dem Wasserbade auf 60° erwärmt werden. Die Milch nimmt dabei eine violettröthliche Färbung an, und die Nuance ist um so intensiver, je älter die Milch seit Beginn der Lactation ist. Kuhmilch verschiedenen Alters, in gleicher Weise behandelt, nimmt eine gelbe, höchstens gelblich-braune Färbung an, so dass auf diese Weise Frauen- und Kuhmilch leicht unterschieden werden können. Nach Sieber liegt der Unterschied in dem verschiedenen Kalkgehalte der Milch. Die Kuhmilch enthält 6 mal mehr Kalk als die Frauenmilch, aber nur 1—3 mal mehr Citronensäure. Beim Erwärmen der Kuhmilch mit Ammoniak wird alle Citronensäure daraus als Calciumcitrat neben Calciumphosphat gefällt, während in der Frauenmilch bei dem geringen Gehalte an Kalk ein Theil der Citronensäure in Lösung bleiben dürfte. Mit der Umikoff'schen Reaction lässt sich die Frauenmilch nicht nur von der Milch der Kuh und anderer Pflanzenfresser leicht unterscheiden, sondern es lässt sich damit auch die Frauenmilch in den ersten Lactationsmonaten von den späteren mit ziemlicher Sicherheit unterscheiden.

Beiträge zur Kenntniss des Caseïns der Frauenmilch; von Erwin Kobrack[6]).

Käse.

Reift der Hartkäse gleichmässig durch die ganze Masse oder von aussen nach innen?; von L. Adametz[7]). Verf. kommt auf Grund seiner Untersuchungen und der vorliegendenden Litteraturangabe zu dem Schlusse, dass die Reifung von Käse, einerlei ob Hart- oder Weichkäse von aussen nach innen fortschreitet. Zur Beurtheilung der Reife ist die chemische Untersuchung völlig ungeeignet, den einzigen Anhalt bieten Geruch und Geschmack.

Reift der Hartkäse gleichmässig durch die ganze Masse oder von aussen nach innen?; von Ed. v. Freudenreich[8]). Verf. wendet sich gegen die von Adametz vertretene Ansicht, dass der Hartkäse von aussen nach innen reife. Die chemische Analyse ist nach Ansicht des Verf. sehr wohl geeignet Schlüsse über den Grad der Reife zu ziehen.

---

1) Ztschr. f. Unters. d. Nahr.- u. Genussm. 1901, 781.
2) Milchztg. 1901, 179; Ztschr. f. Unters. d. Nahr.- u. Genussm. 1901, 892.
3) Deutsch. Med. Wchschr. 1901, Lit. Beil. 283.
4) Deutsch. Med. Ztg. 1900, 1162. 5) Ztschr. f. physiol Chem. 1900, 101.
6) Pflügers Archiv 1900, 69; Ztschr. f. Unters. d. Nahr.- u. Genussm. 1901, 71.
7) Oesterr. Molkerei Ztg. 1900; Centralbl. f. Bakter. II Abth. 1900, 343.
8) Centralbl. f. Bakt. II 1900, 685; Ztschr. f. Unters. d. Nahr.- u. Genussm. 1901, 617.

Sind Milchsäurebacterien oder Tyrothrixarten die Erreger von Reifung und Aroma beim Emmenthaler Käse?; von Leop. Adametz[1]).

Die Bedeutung der Milchsäurebacterien für die Käsereifung; von R. Chodat und N. O. Hofman-Bang[2]).

Weitere Beiträge zur Frage der Käsereifung; von Ed. v. Freudenreich[3]).

Studien über die Enzyme im Käse; von Orla Jensen[4]).

Neues über die Reifung und Herstellung des Emmenthaler Käses; von Winkler[5]), von Ed. v. Freudenreich[6]).

Die Bacterienflora in amerikanischen Cheddarkäse; von John Weinzierl[7]).

Die Beziehung der Enzyme des Labs zur Reifung des Cheddarkäses; von S. M. Babcock und H. A. Russel[8]).

Untersuchungen von Käse, welche im Milchwirthschaftlichen Institute Hameln von P. Vieth[9]) ausgeführt wurden, ergaben:

	Wasser	Fett	Procentischer Fettgehalt der Trockensubstanz
Gervais	30,50	57,15	82,24
Camembert	62,50	15,10	40,27
Kaiserkäse	61,70	5,30	13,84
Appetitkäse	65,43	5,33	15,40
Frühstückskäse	65,80	4,84	14,15

Weitere Versuche über die Herstellung von Käsen aus erhitzter Milch; von J. Klein und Arthur Kirsten[10]).

Verfahren zur Füllung von Caseïn mittelst Aethylschwefelsäure; von Maximilian Riegel, D. R.-P. 117979. Eine verdünnte Lösung von Aethylschwefelsäure soll vor der sonst verwendeten Schwefelsäure und anderen Säuren verschiedene Vorzüge besitzen[11]).

Darstellung von Milchcaseïn in leichter, trockner und poröser Form. D. R.-P. No. 122458 von John Augustus Just in Syracuse, New York. Eine durch Auflösen von Caseïn in Alkalien gewonnene Caseïnlösung wird in sehr dünner Schicht gleichmässig auf eine glatte Metallfläche oder eine andere passende Fläche gebracht, die auf eine genügend hohe Temperatur, am besten 100—105°. erhitzt ist. Das Wasser verdampft fast augenblicklich, worauf die zurückbleibende dünne Schicht von getrocknetem Caseïn durch eine Messerschneide oder Bürsten entfernt wird. Zwecks Herstellung eines Pulvers drückt man das so gewonnene Product durch ein feines Sieb[12]).

Darstellung von löslichem Caseïn[13]). Um lösliches Caseïn in trockener Form darzustellen, fällt man zunächst den Quark aus der Milch, wäscht denselben, um die Molken und das überschüssige Fällungsmittel zu entfernen,

---

1) Milch-Ztg. 1900, 753; Ztschr. f. Unters. d. Nahr.- u. Genussm. 1901, 907.
2) Ann. Inst. Pasteur 1901, 36; Ztschr. f. Unters. d. Nahr.- u. Genussm. 1901, 907. 3) Molkerei-Ztg. 1901, 181; Ztschr. f. Unters. d. Nahr.- u. Genussm. 1901, 907. 4) Centrallbl. f. Bakt. II Abth. 1900, 734; Ztschr. f. Unters d. Nahr.- u. Genussm. 1901, 905. 5) Molkerei-Ztg. 1900, 613, 629; Ztschr. f. Unters. d. Nahr.- u. Genussm. 1901, 617.
6) Molkerei-Ztg. 1901, 26; Ztschr. f. Unters. d. Nahr.- u. Genussm. 1901, 618.
7) Centralb. f. Bakt. II 1900, 785; Ztschr. f. Unters. d. Nahr.- u. Genussm. 1900, 618. 8) Centralbl. f. Bakt. II 1900, 817; Ztschr. f. Unters. f. Nahr.- u. Genussm. 1901, 619. 9) Milch-Ztg. 1900, 328.
10) Milch-Ztg. 1901, 6, 21, 35; Ztschr. f. Unters. d. Nahr.- u. Genussm. 1901, 908. 11) Ztschr. f. Unters. d. Nahr.- u. Genussm. 1901, 908.
12) Pharm. Ztg. 1901, 759. 13) Chem.-Ztg. 1901, S. 29.

trocknet darauf den Quark bei mässiger Hitze, und zwar bei so niederer Temperatur, dass er nicht anbrennt, führt ihn in körnige Form über, und lässt ihn sodann eine geringe Menge einer Alkalilösung absorbiren, indem man die Lösung mit dem gekörnten Quark durch rasches Umrühren mischt. Schliesslich wird das granulirte alkalihaltige Product getrocknet. Amer. Pat. 664318. W. A. Hall.

Butter.

Ueber den Einfluss der Fütterung und der Witterung auf die Reichert-Meissl'sche Zahl der holländischen Butter; von A. J. Swaving [1]). Aus den zahlreichen Versuchen des Verf.'s haben sich folgende Schlüsse ergeben: I. Der späte Weidegang erniedrigt, wesentlich infolge der dürftigen Fütterung, die Reichert-Meissl-sche Zahl, während die Crismer'sche Zahl steigt. (Als Crismer-sche Zahl bezeichnet man die Temperatur bei welcher sich das Butterfett in absolutem Alkohol löst.) II. Die frühzeitige Aufstallung erhält die Reichert-Meissl'sche Zahl auf einer beträchtlichen Höhe; die Crismer'sche Zahl übersteigt nicht die von Crismer aufgestellte Grenze von 57°. III. Der Fütterungswechsel macht sich fast sofort und sehr stark in der Zusammensetzung der Butter geltend und zwar durch starke Erniedrigung der Reichert-Meissl-schen Zahl, Steigung der Refractometerzahl und der Crismer'schen Zahl. IV. Es ist anzunehmen, dass der späte Weidegang keine besondere Erniedrigung der Reichert-Meissl'schen Zahl verursachen wird, wenn dem dürftigen Weidefutter Kraftfuttermittel beigegeben werden.

Die niederländische Butterfrage; von J. J. L. van Rijn [2]). Verf. erklärt die häufig vorkommende Beanstandung holländischer Butter auf Grund zu niedriger Reichert-Meissl'scher Zahlen mit der auch von anderen Seiten wiederholt beobachteten alljährlich wiederkehrenden Erscheinung, dass die holländische Butter zu gewissen Jahreszeiten infolge der Futterverhältnisse eine sehr niedrige Reichert-Meissl'sche Zahl zeigt. Er empfiehlt solche Butter nicht zu exportiren oder durch Mischung mit anderer Butter eine Erhöhung des Gehaltes an flüchtiger Fettsäure herbeizuführen.

Zusammensetzung holländischer Butter; von John Clark [3]). Verf. hat ebenfalls die Beobachtung gemacht, dass die holländische Butter im Herbst sehr niedrigen Gehalt an flüchtiger Fettsäure aufweist.

Zur Beurtheilung der Butter auf Grund der Reichert-Meissl-schen Zahl. Durch eine Zusammenstellung der Ergebnisse der bisher veröffentlichten Arbeiten über die Reichert-Meissl'sche Zahl der Butter und durch eigene regelmässige, zwei Jahre hindurch fortgesetzte Untersuchungen von Butter aus 4 nordhannoverschen Molkereien weist M. Siegfeld [4]) nach, dass Reichert-Meissl'sche

1) Ztschr. f. Unters. d. Nahr.- u. Genussm. 1901, 577.
2) Molkerei Ztg. 1901, 74; Ztschr. f. Unters. d. Nahr.- u. Genussm. 1901, 979. 3) Analyst 1901, 113; Ztschr. f. Unters. d. Nahr.- u. Genussm. 1901, 980. 4) Ztschr. f. Unters. d. Nahr.- u. Genussm. 1901, 933.

Zahlen unter 24 in bedeutenden Theilen Deutschlands und anderer Länder zu gewissen Zeiten keine Ausnahmen, sondern die Regel bilden. Die Beibehaltung der Grenzzahl 24 geht daher nicht an. Ebenso falsch aber würde es sein, nun die niedrigste Reichert-Meisslsche Zahl, die in unverfälschter Butter gefunden wurde, als Grenzzahl aufzustellen und jede Butter mit einer höheren Zahl als unverfälscht zu erklären. Es muss mit dem Princip der unter allen Umständen gültigen Grenzzahl gebrochen werden, und es müssen die zeitlichen und örtlichen Verhältnissen mehr berücksichtigt werden. Beispielsweise würde eine frische ostfriesische Butter mit der Reichert-Meisslschen Zahl 23 im Monat November mit grosser Sicherheit als rein bezeichnet werden können, im Monat Mai mit ebenso grosser Sicherheit als verfälscht. Es liegt im Interesse der Landwirthschaft ebenso wie des reellen Handels, dass auch in anderen Landestheilen Aufklärung über die herrschenden Verhältnisse gewonnen wird durch regelmässige Untersuchungen über die Schwankungen der Reichert-Meissl'schen Zahlen der Butter.

Niedrige Reichert Meissl'sche Zahlen, 21,8–22,1 wurden bei holländischer Molkereibutter auch von W. Kirchner[1]) beobachtet.

Bemerkungen zur Frage nach dem Gehalte der holländischen Butter an flüchtigen Fettsäuren; von P. Racine[2]).

Ueber den Einfluss des Futters auf die Qualität der Milch und Butter; von J. S. Moore[3]).

Ueber den Einfluss des Futters auf die Qualität der Butter; von J. L. Hills[4]).

Der Einfluss des Futters auf die Härte der Butter und die Zusammensetzung des Butterfettes; von J. M. Barlett[5]).

Ueber den Einfluss der Fütterung auf die Menge der flüchtigen Fettsäuren in der Butter; von H. Wegemann und O. Henzold[6]).

Ueber den Einfluss der Rahmabkühlung auf den Butterungsvorgang und die Butterbeschaffenheit; von Joh. Siedel[7]).

Ueber die Bestimmung der flüchtigen Fettsäuren in Butter nach Leffmann-Beam. Anton Seyda[8]) machte darauf aufmerksam, dass zur Neutralisation von 20 cc Glycerinnatronlauge 5 cc

---

1) Ztschr. f. angew. Chem. 1900, 1238.

2) Ztschr. f. angew. Chem. 1901, 568; Ztschr. f. Unters. d. Nahr.- u. Genussm. 1901, 223.

3) Experim. Stat. Rec. 1900, 1080; Ztschr. f. Unters. d. Nahr.- u. Genussm. 1901, 455.

4) Experim. Stat. Rec. 1900, 285; Ztschr. f. Unters. d. Nahr.- u. Genussm. 1901, 455.

5) Experim. Stat. Rec. 1900, 974; Ztschr. f. Unters. d. Nahr.- u Genussm. 1901, 125.

6) Milchztg. 1900, 737, 756, 773; Ztschr. f. Unters. d. Nahr.- u. Genussm. 1901, 456.

7) Jahresber. d. Milchwirthschftl. Central.-A. Güstrow 1901, 22; Ztschr. f. Unters. d. Nahr.- u. Genussm. 1901, 1135.

8) Chem. Ztg. 1900, 752.

einer Schwefelsäure 1:5 nicht ausreichen, die Reichert-Meissl'sche Zahl muss in solchem Falle zu niedrig ausfallen. Nach seinen Untersuchungen schadet ein Ueberschuss von Schwefelsäure nicht. Er empfiehlt daher, 10 cc Schwefelsäure 1:5 und statt 135 cc Wasser 130 cc zu nehmen. Auch nach Beobachtungen von H. Lührig übt ein Ueberschuss von Schwefelsäure keinen Einfluss auf die Bestimmung aus.

Schnelle Bestimmung der flüchtigen Fettsäuren der Butter; von V. André[1]). Verf. empfiehlt die zuerst von van Rijn angegebene Vereinfachung des Verfahrens von Leffmann und Beam. Hiernach verseift man 2,5 g Fett mit 10 cc Glycerin (spec. Gew. 1,26) und 1 cc 50%iger Natronlauge unter Zufügung von 3—4 Stückchen Bimstein. Nach 3 bis 5 Minuten langem Erhitzen ist die Verseifung beendet und die Destillation kann sofort in der üblichen Weise vorgenommen werden.

Bestimmung der wasserlöslichen Fettsäuren in der Butter; von L. Vandam[2]). Verf. macht den Vorschlag an Stelle der Bestimmung der flüchtigen Fettsäuren, welche eine zeitraubende Destillation erfordert, die wasserlöslichen Fettsäuren der Butter nach folgenden Verfahren zu bestimmen. Man stellt die Verseifungslauge, welche etwa 8% Aetzkali enthält, genau gegen verdünnte, ca. 2,5%ige Schwefelsäure ein und verseift in einen 100 cc Kolben, dessen Hals noch weitere 50 cc aufnehmen kann, 5 g Butter mit 25 cc Lauge, fügt die der zugesetzten Lauge entsprechende Menge der titrirten Säure hinzu und füllt nach dem Erkalten bis zur Marke mit Wasser auf. Durch Titration eines aliquoten Teiles des klaren Filtrates mit $^1/_{10}$N-Natronlauge unter Verwendung von Lackmus erfährt man die Menge der wasserlöslichen Fettsäuren. Bei der Berechnung ist das leicht zu ermittelnde Volumen der unlöslichen Fettsäuren zu berücksichtigen. Die Anzahl der ca. $^1/_{10}$ N-Lauge betrug für die wasserlöslichen Fettsäuren aus 5 g reiner Butter nicht unter 20. Margarine- und Kokosbutterzusatz berichten eine Erniedrigung der Zahl.

Ein Gewichtsaraeometer zum Abwägen der Butter für die Bestimmung der Reichert-Meisslschen Zahl hat J. Vanderplancken[3]) construirt. Dasselbe besteht aus einem Senkkörper, an welchem unten das Gewicht (5 g od. 2,5 g) angehängt wird, und auf welcher oben ein fingerhutähnliches Glasröhrchen aufgesetzt wird. Letzteres dient zur Aufnahme der Butter und wird mit derselben zur Verseifung in einen Kolben gegeben. Beim Abwägen verfährt man zweckmässig so, dass man zunächst in das Wägeröhrchen das entsprechende Gewichtsstück setzt, dann notirt bis zu welcher Marke das Araeometer einsinkt und dann nach Entfernung des Gewichtsstückes in das Röhrchen soviel Butter giebt, bis das Araeometer wieder bis zu der notirten Marke eintaucht. Bei

1) Ann. de Pharm. 1901, 192.
2) Ann. d. Pharm. 1901, 195; Ztschr. f. Unters. d. Nahr. u. Genussm. 1901, 220. 3) Chem. Ztg. 1901, Nr. 30.

dieser Art des Abwägens ist die Temperatur des Wassers ohne Einfluss.

Ueber die Herkunft der flüchtigen Fettsäuren in der Butter. Während bekanntlich das Fett der Kuhmilch sehr reich an Glyceriden der flüchtigen Fettsäuren ist, enthält das Fett der Menschen- und Hundemilch nur sehr wenig von ihnen. Von der Vermuthung ausgehend, dass die flüchtigen Fettsäuren der Kuhmilch ein Theil der bei der Verdauung und bei der Gährung im Magen der Wiederkäuer aus Kohlehydraten gebildeten sei, haben N. Zuntz und Ussow [1]) eine säugende Hündin mit Butter, bezw. Buttersäure und buttersaurem Natrium gefüttert. Hierdurch wurde jedoch der Gehalt des Milchfettes der Hündin an flüchtigen Säuren nicht erhöht. Wahrscheinlich gehen auch beim Hunde die aus dem Darme resorbirten flüchtigen Fettsäuren nicht in die Milch über, sondern die in der Milch enthaltenen flüchtigen Säuren werden jedenfalls in der Milchdrüse gebildet. — Im Laufe der Laktationsperiode fand eine Abnahme der an sich geringen Mengen flüchtiger Fettsäuren statt.

Ueber den Einfluss gewisser Umstände beim Buttern auf den Wassergehalt der Butter; von J. B. Weems und F. W. Bouska [2]). Verff. haben versucht, Beziehungen zwischen der Art des Verbutterns und dem Wassergehalt der Butter aufzudecken. Die Buttermilch kann in dreifacher Weise festgehalten werden, durch Adhaesion auf der Oberfläche der Fettkügelchen, in den freien Zwischenräumen und Kanälen zwischen diesen Fettkügelchen und mechanisch in Löchern. Beim Auskneten tritt am meisten Wasser aus, je härter die Butter ist Weiche Butter hält mehr Wasser zurück. Verff. berichten ferner über in Amerika übliche Kunstgriffe, welche Butter mit bis zu 50 % Wasser zu erzeugen gestatten.

Ein einfacher Apparat zur gleichzeitigen Bestimmung des Fettes und des Wassers in der Butter wurde von H. Poda [3]) beschrieben. Die Methode unterscheidet sich von anderen rasch auszuführenden Methoden besonders dadurch, dass die Butter nicht abgewogen zu werden braucht, sondern mit einen besonders construirten Butterstecher ausgestochen wird. Die Butter wird in Röhren, welche den Gerberschen Butyrometern ähnlich sind, mit Schwefelsäure centrifugirt und die Ablesung im siedenden Wasserbad vorgenommen.

Ueber den Einfluss des Knetens auf den Wassergehalt der Butter; von Joh. Siedel und Hesse [4]). Verff. beobachteten, dass lange geknetete Butter, welche trocken aussah, mehr Wasser enthielt als feuchte Butter. Es liegt dieses daran, dass die Butter beim Kneten weich wird das vorher ausgeknetete Wasser wieder aufnimmt und weil die Vertheilung desselben eine feinere ist, trocknes Aussehen zeigt.

Ueber den Kochsalzgehalt der Posener Provinzialbutter. Ein Beitrag zur Lösung der Frage über die marktpolizeiliche Beanstandung von Butter auf Grund des Kochsalzgehaltes; von Kurt Teichert [5]).

Die Forderung der „Vereinbarungen zur einheitlichen Untersuchung von Nahrungs- und Genussmitteln", dass der Gehalt der Butter 2 % nicht übersteigen soll, hält Verf. für den norddeutschen Markt für zu streng und schlägt vor als Höchstgrenze 3 % festzusetzen.

Die Bestimmung des Kochsalzgehaltes in der Butter; von E. Spaeth [6]). Verf. wendet sich gegen eine abfällige Beurtheilung seiner Methode durch Teichert.

1) Arch. f. Anat.-Phys. 1900, 382; Chem. Centralbl. 1900, I 1135.
2) Jowa Agric Colleg. Exper. Stat. Amer. 1900, 43; Chem. Centralbl. 1900, 1128. 3) Ztschr. f. Unters. d. Nahr.- u. Genussm. 1901, 492.
4) Milch. Ztg. 1900, 659—675. 5) Milchztg. 1901, 403.
6) Milchztg. 1901, 499; Ztschr. f. Unters. d. Nahr.- u. Genussm. 1901, 219.

Nachweis einer künstlichen Färbung von Butter; von Jules Vandriken[1]). Butter, die keinen künstlichen Zusatz von Farbstoffen erhalten hat, wird nach Versuchen des Verfassers durch Amylnitrit oder Aethylnitrit vollkommen entfärbt. Zur Prüfung auf künstliche Farbstoffzusätze mischt man 2 cc Butter mit dem gleichen Volumen Aether und fügt 10 Tropfen Amylnitrit oder 20 bis 30 Tropfen Spiritus Aetheris nitrosi hinzu. Durch Amylnitrit werden Mohrrübensaft und Curcuma garnicht, Safranfarbe nur schwach verändert, während Orlean entfärbt wird. Salpetrigsäure-Aethyläther entfärbt weder Mohrrübensaft, noch Safran oder Curcuma und verändert auch Orleanfarbe nur in geringem Maasse.

Ueber das Braun-Taylor-Richardsche Verfahren zur mikroskopischen Untersuchung der Butter; von C. A. Crampton[2]).

Untersuchungen über das Lichtbrechungsvermögen, die Jodzahl und den Gehalt des Butterfettes an flüchtigen Fettsäuren; von E. Holm, A. V. Krarup und P. V. F. Petersen[3]).

Die kryoskopische Unterscheidung von Butter und Margarine; von A. Partheil und W. Peschges[4]). Die Verff. ziehen aus ihren Untersuchungen den Schluss, dass der Wert der Bestimmung des Molekulargewichtes durch die kryoskopische Methode für die Beurtheilung der Butter kein grosser ist, und dass die Bestimmung der Köttstorferschen Zahl vorzuziehen ist.

Eine einfache Methode zur Bestimmung des Kochsalzes und der Margarine in der Butter; von B. Orzhechowsky[5]). Das Princip der nicht sehr genauen aber einfachen Methode beruht darauf, dass reine Butter in einen Gemisch von 3 Th. Alkohol und 7 Th. Aether sehr leicht löslich ist. 1 g Butter löst sich in 3 cc des Gemisches, Margarine und Schweineschmalz oder Mischungen derselben mit Butter erfordern dagegen 6—150 cc. Die Prüfung geschieht in graduirten Röhren, in welche die Menge des sich absetzenden Kochsalzes direct abgelesen werden kann.

Ueber die Vorprüfung der Molkereiproducte auf Verfälschung mit Margarine durch die Sesamölreaction; von H. Bremer[6]). Verf. bezweifelt die von Annatò mitgetheilten Befunde (s. S. 494) und regt zu neuen Untersuchungen über das Auftreten der Sesamölreaction nach Verfütterung von Sesamkuchen an. Er äussert zugleich die Ansicht, dass eine bei übertriebener Fütterung mit Sesamkuchen erhaltene Butter in chemischer Beziehung eine durch die Kuh hergestellte Margarine sei und namentlich auch eine sehr niedrige Reichert-Meissl'sche Zahl (bis 15 herunter) aufweisen würde.

---

1) Bull. Un. pharm. de Charleroi.

2) Journ. Amer. Chem. Soc. 1900, 703; Ztschr. f. Unters. d. Nahr.- u. Genussm. 1901, 458.

3) Beretning fra den Kgl. Veterinär- og Landbohöjskoles Laboratorium for Landökonomiske Forsög, Kopenhagen 1900; Ztschr. f. Unters. d. Nahr.- u. Genussm. 1901, 746. 4) Arch. d. Pharm. 1901, 358.

5) Farmazeft 1901, 133; Ztschr. f. Unters. d. Nahr.- u. Genussm. 1901, 982.

6) Pharm. Ztg. 1901, 756.

Beurtheilung der Butter auf Grund der Sesamöl-Reaktion. A. Reinsch[1]) kann die auch schon von anderer Seite gemachte Erfahrung bestätigen, dass die Sesamöl-Reaction eines Butter-Margarine-Gemisches beim Aelterwerden der Mischung verschwinden kann. Nach seinen Versuchen scheint nicht das sogenannte Ranzigwerden der Grund des Verschwindens der Sesamöl-Reaction zu sein, sondern die sogenannte talgige Veränderung der Speisefette, die zuweilen auftritt, wenn die Fette einige Zeit der Luft und dem Lichte ausgesetzt sind.

Zum Nachweis der Margarine in der Butter; von Charles Anatò[2]). Verf. hat durch Versuche festgestellt, dass nach Verfütterung von Sesamkuchen die Butter die Sesamoelreaction zeigen kann.

Die von verschiedenen Seiten aufgestellten *Behauptungen, dass nach Verfütterung von Sesamölkuchen die Butter die Sesamölreaction zeige,* sind nach Ansicht von Soltsien[3]) nicht stichhaltig. Derselbe verwirft aber die Furfurolreaction und empfiehlt die von ihm seit acht Jahren erprobte Reaction mit Zinnchlorürlösung. Wichtig bei dieser Reaction ist es, eine längere Berührung der Zinnchlorürlösung mit dem geschmolzenen Fette zu vermeiden. Man setzt deshalb das Reagensglas mit der nur ganz kurze Zeit geschüttelten Mischung in Wasser von 60°, um dadurch die Abscheidung der Zinnchlorürlösung zu beschleunigen. Ist die Abscheidung erfolgt, so taucht man das Reagensglas bis zur Grenze der beiden Flüssigkeitsschichten in siedendes Wasser. Charakteristisch für diese Reaction ist es, dass dieselbe nach erneutem Schütteln schwächer wird oder ganz verschwindet.

Eine einfache Methode zur Unterscheidung der Margarine von Butter; von C. L. Parsons[4]). Man füllt ein 100 cc-Becherglas halb mit süsser Milch, erhitzt fast bis zum Sieden und fügt 5 bis 10 g Butter oder Margarine hinzu. Man rührt nun mit einem schmalen Holzspatel um, bis das Fett geschmolzen ist. Das Becherglas wird dann in kaltes Wasser gesetzt und so lange gerührt, bis die Temperatur erreicht ist, bei welcher das Fett erstarrt. In diesem Moment kann dasselbe, falls es Margarine ist, leicht mit dem Spatel zu einem Klumpen zusammengeballt werden, während Butter nur granulirt. Die Unterscheidung ist hierbei sehr deutlich. Das fortgesetzte Rühren ist während des Abkühlens nicht nothwendig, wohl aber, wenn das Fett anfängt zu erstarren und eine kurze Zeit vorher. Die Milch muss, bevor sie in das Becherglas gegossen wird, gut gemischt sein, da andernfalls Rahm mit hineingelangen kann, die Milch somit Butterfett enthält, welches die Probe für Margarine beeinträchtigt. C. L. Parsons hat diese Probe bei 21 verschiedenen Margarineproben versucht und gefunden, dass sie in jedem Falle gelang. Er hat

1) Bericht d. chem. Untersuchungsamtes Altona 1900, 10.
2) Pharm. Ztg. 1901, 693. 3) Ebenda 771.
4) Journ. of Americ. chem. Soc. XXIII, No. 3; d. Pharm. Ztg. 1901, 441.

auch Mischungen hergestellt und gefunden, dass Butter, bis ungefähr 25 % zugesetzt, oder weniger die Margarinereaction nicht stört.

Ueber den *Nachweis von Cocosbutter in Kuhbutter, Margarine, Cacaoöl und Chocolade.* Bei der Bestimmung der Reichert-Meisslschen Zahl der Cocosbutter gehen, wie J. Wauters [1]) festgestellt hat, viele flüchtige Fettsäuren über, die in Wasser unlöslich sind. Die Menge derselben bestimmt Verf. auf folgende Weise: 5 g Fett werden in üblicher Weise verseift, die Seife wird in 150 cc siedenden Wassers gelöst und mit 50 cc verdünnter Schwefelsäure versetzt, worauf 100 cc in 30 – 35 Minuten abdestillirt werden. Zum Rückstand giebt man 100 cc siedenden Wassers und destillirt von Neuem 10 cc ab. Die Destillate werden in folgender Weise titrirt: Man filtrirt durch ein trockenes Filter, fängt 50 cc auf und titrirt dieselben mit $^n/_{10}$ Lauge. Dann wäscht man das Filter mit 50 cc säurefreien Alkohols nach, fügt diesen zu den titrirten 50 cc und titrirt wiederum mit $_n/_{10}$ Lauge. Subtrahirt man die zuerst verbrauchten Cubikcentimeter Lauge von der Gesammtmenge der verbrauchten Lauge, so erhält man die Anzahl Cubikcentimeter, welche zur Titration der in Wasser unlöslichen flüchtigen Fettsäuren erforderlich waren. — Die Hehnersche Zahl der Cocosbutter wird von verschiedenen Autoren verschieden angegeben. Nach Ansicht Ws. liegt der Grund darin, dass bei der Zersetzung der Seife durch Säure auf dem Wasserbade durch den Wasserdampf unlösliche flüchtige Fettsäuren mit fortgerissen werden. Zur Titration der in Wasser unlöslichen Fettsäuren verbrauchte J. Wauters [2]) bei Cacaobutter 0,4, bei Cocosbutter 15,4 cc $^n/_{10}$ Lauge.

Die verschiedenen Methoden zum Nachweise von Cocosfett in der Kuhbutter hat Ranwez [3]) mit dem Resultate nachgeprüft, dass die Verfahren von Reychler und Wauters, die sich auf den grösseren Gehalt des Cocosfettes an in Wasser unlöslichen flüchtigen Säuren stützen, wegen der sehr schwankenden Mengen dieser Säuren zum Nachweise kleiner Mengen Cocosfett im Butterfett nicht dienen können. Die Methode von Mercier, welcher zur Unterscheidung die Krystallform der in Alkokol löslichen Glyceride heranzieht, versagt leicht bei Gemischen der Fette. Empfehlenswerther ist die Methode von Vandam, die darauf beruht, dass die Menge der in Alkohol von 60 Vol.-% löslichen Fettsäuren, ausgedrückt in Cubikcentimetern $^1/_{10}$-Normal-Kalilauge für 5 g Fett, bei Cocosfett viel grösser ist, als bei Butter und Margarine. Für Butter wurde gefunden 10,3 bis 11,1, für Margarine 3,6 und für Cocosfett 44,2. Die Differenzen werden noch grösser, wenn man in den alkohollöslichen Säuren die Menge der in Wasser unlöslichen Säuren ermittelt. Man erhält dann für Butter 4,6 bis 5,2, für Margarine 3,1 und für Cocosfett 42,0.

---

1) Bull. d. Assoc. Belge de Chim. 1901, 25. 2) ebenda 131.
3) Chem. Ztg. 1901, Rep. 240.

Hiernach würde ein Zusatz von 12 bis 13 % Cocosfett zu Butter die Zahl verdoppeln, 25 % Cocosfett sogar verdreifachen.

Ueber Tuberkelbacillennachweis in Butter und einige vergleichende Untersuchungen über pathogene Keime in Butter aus 'pasteurisirtem und nicht pasteurisirtem Rahm; von F. E. Hellström [1]).

Ueber Untersuchungen betreffend die Anwesenheit von Tuberkelbacillen in der Marktmilch und Butter; von Pawlowsky [2]).

Zur Frage des Vorkommens von Tuberkelbacillen in der Wiener Marktbutter; von Markl [3])

Untersuchungen über das Vorkommen von Tuberkelbazillen in der Butter. Von F. Herr und M. Beninde [4]). Verff. haben Untersuchungen über die Verbreitung der Tuberkelbacillen in der Butter angestellt, um Anhaltspunkte für die Grösse der Verseuchung der Productionsstellen zu gewinnen. Die Untersuchungen führten zu folgenden Ergebnissen. Unter 45 Butterbezugsquellen lieferten 11.1 % tuberkelbacillenhaltige Butter. Eine Quelle lieferte dauernd infectiöse Butter, während bei anderen der Befund wechselnd war. Bei 15 Butterproben wurden tuberkelbacillenähnliche Stäbchen in Reinkultur erhalten. Bei inficirter Milch können sich Tuberkelbacillen in der aus ihr gewonnenen Magermilch, Buttermilch, Sahne, Butter und im Schlamm finden. Butter und Centrifugenschlamm sind am stärksten infectiös. Der nach den bisherigen Butteruntersuchungen sich ergebende annähernde Durchschnittswerth für die Verseuchung von Butterproductionsstellen beläuft sich auf 60 von 444 = 13 %.

Chemisch-bacteriologische Untersuchung der in der Stadt Jurjew (Dorpat) zum Verkauf gelangenden Kuhbutter; von Mag. B. Lorenz [5]).

Das Pasteurisiren des Rahms als Schutz gegen die Verbreitung der Tuberkulose durch Butter; von F. Herr [6]). Die Gefahr der Verbreitung von Tuberkulose durch den Genuss von tuberkelbacillenhaltiger Butter ist, wie Verf. zeigt, durch Pasteurisiren des Rahms zu beseitigen. Das Pasteurisiren des letzteren bei Temperaturen von 75—90° hat keinen nachtheiligen Einfluss auf die Qualität der Butter; es scheint sogar, dass mit der Höhe der Pasteurisirtemperatur die Güte der Butter zunimmt. Der Kochgeschmack des Rahms geht nicht in die Butter über. Ein 5 Sekunden langes Pasteurisiren des Rahms bei 85° C. beseitigt die Gefahr der tuberkulösen Infection vollständig. Für die Praxis empfiehlt sich ein Pasteurisiren des Rahms bei 85° mit einer Dauer von 2 Minuten. Dafür ist die Anwendung von Pasteurisirapparaten mit sogenannter gezwungener Rahmführung Bedingung.

Versuche über die Haltbarmachung von Butter aus pasteurisirtem Rahm; von J. Scheffer [7]).

Ueber eine neue Methode, mittelst Termophors abfallende Butter zu corrigiren; von H. Schrott-Fiechtl [8]).

Vergleichende Versuche über Schmalzbutterbereitung mit Hülfe des Termophorkessels und über offenem Feuer; von Maximilian Ripper [9]).

Die Zusammensetzung der Büffel- und Schafbutter, welche in

---

1) Centralbl. f. Bact. I. Abt. 1900, 542; Ztschr. f. Unters. d. Nahr.- und Genussm. 1901, 745.

2) D. Vierteljahresschr. f. öff. Gesundheitspfl. 1900, 710; Ztschr. f. Unters. d. Nahr.- u. Genussm. 1901, 746.

3) Wien. klin. Wchschr. 1901, 242; Ztschr. f. Unters. d. Nahr.- u. Genussm. 1901, 746. 4) Ztschr. f. Hyg. u. Infctkr. XXXVIII, 1901, S. 152.

5) Dissertation Jurjew (Dorpat) 1901; Apoth. Ztg. 1901, 612; Ztschr. f. Unters. d. Nahr.- u. Genussm. 1901, 981.

6) Ztschr. f. Hyg. u. Infctkr. XXXVIII, 1901, S. 182.

7) Molkerei-Ztg. 1900, 382.

8) Milch-Ztg. 1901, 499; Ztschr. f. Unters. d. Nahr.- u. Genussm. 1901, 217.

9) Ztschr. f. landw. Versuchsw. Oesterr. 1901, 967; Ztschr. f. Unters. d. Nahr.- u. Genussm. 1901, 218.

Bulgarien vielfach hergestellt wird, ist nach Untersuchungen von Petkow[1]) eine ganz ähnliche, wie die der Kuhbutter. Die Reichert-Meissl'schen Zahlen der Büffelbutter sind dagegen nicht unwesentlich höher.

Herstellung von haltbarer Butter unter Zusatz des aus Butter gewonnenen Fettsäuregemisches. Aus Kuhmilch gewonnene Butter wird verseift, alsdann werden aus dieser Seife mittelst verdünnter Säure die Fettsäuren abgespalten und abdestillirt. Das so erhaltene Destillat wird dann entweder direct als solches oder erst nach dem Extrahiren der Fettsäuren mittelst Aethers der aus sterilisirter Milch bezw. sterilisirtem Rahm gewonnenen Butter zugesetzt. Dadurch sollen dem sterilisirten Rahm bezw. der Butter der Geruch und Geschmack der nicht sterilisirten Butter verliehen werden. D. R. P. 121657. M. Poppe, Bielefeld.

Untersuchungen über die Verdaulichkeit der Butter und einiger Surrogate derselben; von H. Wibbens und H. E. Huizenga[2]).

Verfahren zur Herstellung von Margarine, welche sich beim Braten bräunt; D. R. P. 115729 von Max Poppe-Bielefeld[3]).

Verfahren zur Herstellung von Margarine unter Benutzung von eingedickter Milch; D. R. P. 115173. Düsseldorfer Margarinewerke G. m. b. H.[4])

Verfahren, der Margarine das Aroma erhitzter Naturbutter mitzutheilen; von August Reibel in Neuss. D. R. P. 118236. Butter wird in Mischung mit Fleisch, Fleischmehl, Mehl, geriebenem Weissbrot oder ähnlichen Stoffen schwach gebraten und das Brat- bezw. Röstproduct der flüssigen, zur Herstellung von Margarine dienenden Fettmasse zugesetzt[5]).

Herstellung von Margarine mittelst Wachs. Um die Margarine der Milchbutter noch ähnlicher und zugleich haltbarer zu machen, setzt man den zur Herstelluug der Margarine bestimmten Fetten und Oelen oder den Emulsionen aus Fetten und Milch während ihrer Verarbeitung zu Margarine oder nach deren Fertigstellung $^1/_2$—5 % pflanzliches oder tierisches Wachs zu. D. R. P. 124410. A. Pellerin, Paris.

Ist Sana ein tuberkelbacillenfreier, wirklich geeigneter Ersatz für Butter? Von A. Moeller[6]). Verf. hat die Sana in verschiedener Weise, zum Rohessen auf Brot, zum Braten, zum Fetten der Gemüse u. s. w. anwenden lassen, ohne günstige Ergebnisse zu erzielen. Die Kranken klagten, dass die Butter, die sie sich aufs Brot strichen, nicht schmecke. Ferner bräunte Sana beim Braten durchaus nicht; ausserdem bekamen die Saucen einen eigenthümlichen Nebengeschmack, ebenso die Gemüse. Letztere erforderten ausserdem auch noch eine ungleich grössere Menge Fett als bei Anwendung guter Naturbutter. Thierversuche ergaben schliesslich, dass man bei Verwendung von Sana damit zu rechnen hat, dass das Präparat nicht tuberkelbacillenfrei ist.

Borsäurehaltige Margarine wurde von B. Fischer[7]) wiederholt beobachtet. Der Gehalt an Borsäure betrug 0,25—5 %.

Eier.

Conservirung von Eiern. D. R. P. 122388 von E. Utescher. Die Eierschalen werden vor dem Einlegen in eine Conservirungsflüssigkeit, z. B. Kalkwasser, mit Paraffinöl benetzt, was zweckmässig in der Weise geschieht,

1) Ztschr. f. Unters. d. Nahr.- u. Genussm. 1901, 826.
2) Pflügers Archiv 1901, 609; Ztschr. f. Unters. d. Nahr.- u. Genussm. 1901, 744. 3) Ztschr. f. Unters. d. Nahr.- u. Genussm. 1901, 465.
4) Ztschr. f. Unters. d. Nahr.- u. Genussm. 1901, 465.
5) Ztschr. f. Unters. d. Nahr.- u. Genussm. 1901, 755.
6) Münch. med. Wchschr. 1901, S. 1131.
7) Jahresbericht d. chem. Untersuchungsamtes d. Stadt Breslau 1900.

dass man die Eier durch eine auf der Conservirungsflüssigkeit schwimmende Schicht Paraffinöl fallen lässt [1]).

Als zweckmässige Verfahren zur Conservirung von Eiern empfiehlt Utz [2]) folgendes: Die mit lauwarmem Wasser sorgfältig gereinigten Eier, welche keine Sprünge in der Schale aufweisen dürfen, werden in grösserer Anzahl in einem Netz, Sieb oder lose geflochtenem Korbe 5 Secunden in siedendes Wasser getaucht und dann sofort in kaltem Wasser abgekühlt. Die an der Luft abgetrockneten Eier werden dann in Torfmull, Holzasche, Spreu, Häcksel, Holzwolle oder dergl. verpackt und an trocknem, kühlen, aber frostfreien Orte aufbewahrt. Die Zeit des Eintauchens von 5 Secunden ist genau innezuhalten.

Ueber den Eisengehalt des Hühnereies, sowie Versuche über Anreicherung des Eisens im Ei nach Fütterung mit Haemogallol und Ferrohaemol, Fütterung mit Cuprohaemol; von P. Hoffmann [3]). Verf. hat durch Versuche festgestellt, dass bei der Fütterung der Hühner mit Haemogallol und Ferrohaemol eine geringe Erhöhung des Eisengehaltes der Eier eintreten kann. Eine Aufnahme von Kupfer bei der Verfütterung von Cuprohaemol findet nicht statt.

Eiseneier. E. Rost [4]) bestreitet die von Aufsberg aufgestellte Behauptung, dass es möglich sei, durch Verfütterung von Eisenpräparaten an Hühner Eier mit einem höheren Eisengehalt zu erzielen, da das Eisen in den Eiern in Form einer nucleoalbuminartigen Verbindung von constantem Eisengehalt enthalten ist und eine Vermehrung der eisenhaltigen Verbindung in den Eiern nicht möglich erscheint.

Fette und Oele.

Ueber die flüchtigen Fettsäuren einiger Pflanzenfette. Um festzustellen, in wie grossen Mengen das aus Estern der Capron-, Capril- und Caprinsäure bestehende sogenannte Cognacöl aus Cocos-, Palmkernöl und Illipefett zu erhalten ist, ermittelten S. Blumenfeld und Heinr. Seidel [5]) die Menge der in diesen Fetten enthaltenen, mit Wasserdampf flüchtigen Fettsäuren, deren Aethylester thatsächlich ausgesprochen nach Cognacöl rochen. Sie erhielten aus Cocosöl 15,10 %, aus Palmkernöl 4,53 % und aus Illipefett 1,43 % flüchtiger Fettsäuren.

Gemischte Glyceride in natürlichen Fetten; von D. Holde und M. Stange [6]).

Beiträge zur Untersuchung der Fett- und Wachs-Arten auf optischem Wege; von G. Marpmann [7]).

Die Bestimmung der Oxysäuren in Fetten und Oelen; von A. Lidoff [8]).

1) Pharm. Ztg. 1901, 750. 2) Apoth.-Ztg. 1901, 159.
3) Ztschr. f. anal. Chem. 1901, 450; Apoth.-Ztg. 1901, 576.
4) Therap. d. Gegenwart 1901, 343. 5) d. Chem. Centralbl. 1901, 893.
6) Ber. d. D. chem. Ges. 1901, 2402; Ztschr. f. Unters. d. Nahr.- u. Genussm. 1902, 213.
7) Chem. Rev. Fett-Harz Ind. 1901, 65; Ztschr. f. Unters. d. Nahr.- u. Genussm 1901, 976.
8) Russ. Rev. Fett.-Ind. 1900, 163; Ztschr. f. Unters. d. Nahr.- u. Genussm. 1901, 976.

Ueber die Verbrennungswärme als Faktor bei der Untersuchung der Oele und über die Verbrennungswärme einiger Handelsöle; von H. C. Shermann und J. F. Snell [1]).

Ueber die Ranzidität der Fette; von Iskar Nagel [2]). Die Untersuchung ranziger Fette ergab die Anwesenheit folgender Stoffe in wechselnden Mengen. Freie gesättigte und ungesättigte Fettsäuren, Oxysäuren der Fettsäurereihe, Lactone und Anhydride von Fettsäuren, Alkohole (Butyl-, Amyl-, Caproyl- und Caprylalkohol) Ester der verschiedenen Säuren mit den Alkoholen sowie mit mehrwerthigen Alkoholen, Glycol etc.; ferner gesättigte und ungesättigte Aldehyde, Acetale und Terpene. Zur Entfernung dieser Stoffe aus den Fetten wird folgendes Verfahren vorgeschlagen. Zunächst werden die Säuren durch eine wässrige Lösung von Wasserglas ausgeschüttelt. Die Lactone werden durch mehrstündiges Kochen mit concentrirter Alkalilauge entfernt. Die Acetale werden durch verdünnte Schwefelsäure in Alkohole und Aldehyde zerlegt. Die Aldehyde werden durch Natriumbisulfitlösung entfernt. Schliesslich werden Terpene und andere flüchtige Verbindungen mit Wasserdampf abgeblasen. Das so behandelte Fett besteht aus reinen Fettsäureglyceriden.

Ueber den Einfluss von Neutralsalzen auf das Ranzigwerden der Fette; von D. Jakimenko [3]).

Zur Entfernung von saurem Geruch und Geschmack aus fetten Oelen ist, wie Heinrich Seidel [4]) bei Sesamöl feststellte, längeres Durchschütteln mit wenig kohlensaurem Calcium und nachherige Filtration sehr zweckmässig.

Ueber die Behandlung nicht reinschmeckender Speiseöle und Fette mit Natronlauge; von P. Huth [5]). Um die bei der Reinigung der Fette mit Natronlauge auftretende Emulsionsbildung zu vermeiden, versetzt Verf. die Lauge mit einer conc. Lösung von Chlornatrium.

Die Verfälschung fetter Oele mit Mineralölen wird nach der Mittheilung von Goldberg [6]) immer häufiger, nachdem es gelungen ist, vollständig geschmack- und geruchlose Naphthaproducte zu erzeugen. Nach dem Bericht der Moskauer Sanitätsstation waren von 101 untersuchten Mustern Olivenöl nur 19 unverfälscht, 10 hatten Zusätze von anderen pflanzlichen Oelen und 72 bestanden fast ausschliesslich aus Mineralöl. Von 130 Mustern, die Verfasser untersuchte, waren 22 mit fremden pflanzlichen Oelen und 54 mit 30 bis 50 % Mineralöl verfälscht. Zur Verfälschung werden die bei 300° C. siedenden Antheile der Bakuschen Naphtha benutzt. Zum Nachweis wird die Probe mit alkoholischer Kalilauge verseift und die Lösung mit Wasser verdünnt, wobei eine mehr oder weniger starke Trübung entsteht, wenn Mineralöl zugegen ist.

---

1) Journ. Amer. Chem. Soc. 1901, 164; Ztschr. f. Unters. d. Nahr.- u. Genussm. 1901, 975.
2) Amer. Chem. Journ. 1900, 173; Chem. Centralbl. 1900, I, 718.
3) Dissertation Petersburg 1899; Farm. Journ. 1901, 162.
4) Chem. Centralbl. 1900, II, 393.
5) Ztschr. f. angew. Chem. 1901, 166.
6) Chem. Ztg. 1901, Rep. 191.

Für die quantitative Bestimmung des Wassers in Oelen, Fetten und Wachsen schlägt Ch. B. Davis[1]) folgende Methode vor: Verf. bringt in ein weithalsiges Wägegläschen mit Glasstöpsel in hinreichender Menge zusammengerolltes dickes Filtrirpapier, so dass das halbe Gefäss mit diesem gefüllt ist. Das Gläschen wird nun mit dem Papier im Trockenofen bei 110° C. bis zu constantem Gewicht getrocknet. Sodann giebt man die zu untersuchende Probe Oel, Fett oder Wachs hinein, schliesst das Gefäss und wägt es wieder, worauf man von Neuem auf constantes Gewicht bei 110° C. trocknet. Der jetzt eingetretene Gewichtsverlust giebt die Menge des verdampften Wassers an. Proben, welche zur Oxydation neigen, trocknet man in einer Kohlensäure- oder Wasserstoffatmosphäre. Nach dieser Methode wird alles Schäumen und Hinausschleudern der Probe vermieden, weil das Oel, Fett oder Wachs und das Wasser gleichmässig durch das ganze Papier während des Trocknens vertheilt sind.

Einen elektrischen Apparat zur Bestimmung des Schmelzpunktes der Fette hat F. Mafezzoli[2]) construirt. Der Haupttheil des Apparates ist ein Glasrohr, dessen Boden von 2 Platindrähten durchbohrt ist, die mit einer trockenen Voltaschen Säule verbunden werden können und einen Stromkreis bilden, in dem eine elektrische Klingel eingeschaltet wird. Die Substanz, deren Schmelzpunkt bestimmt werden soll, wird auf den Boden des Glasrohres gebracht und unter gelindem Erwärmen geschmolzen, bis dieselbe eine Schicht bildet, welche die Enden der Platindrähte bedeckt. Nach dem Erkalten wird über dieselbe eine kleine Menge Quecksilber geschichtet, dann das Glasrohr mit einem Thermometer in geeigneter Weise in Wasser getaucht und das Wasser langsam erwärmt. Sobald der Schmelzpunkt des Fettes erreicht ist, wird infolge Sinkens des Quecksilbers der Stromkreis geschlossen, was die Klingel meldet.

Ueber die Maumenésche Probe für Oele; von C. Ainsworth Mitchell[3]). Als geeignetes Verdünnungsmittel bei der Bestimmung der Maumenéschen Zahl der Oele empfiehlt Verf. den Tetrachlorkohlenstoff, welcher sich beim Mischen mit concentrirter Schwefelsäure fast garnicht erwärmt. 10 cc Tetrachlorkohlenstoff erwärmen sich mit 1 cc Schwefelsäure nur um 0,5°. Die Probe wird in folgender Weise ausgeführt: 2 g des zu untersuchenden Oeles werden in einer mit luftleerer Doppelwandung versehenen Röhre mit 10 cc Tetrachlorkohlenstoff gemischt und nach Feststellung der Temperatur 2 cc Schwefelsäure zugesetzt. Nach dem Umrühren mit einem in $^1/_{10}$ Grade getheilten Thermometer wird die Temperaturerhöhung abgelesen. Die in dieser Weise bestimmte Maumenésche Zahl steht in directem Verhältniss zur Brom-Erwärmungszahl (Mitchell und Hehner) der Fettsäuren der meisten unoxydirten Oele. Eine Ausnahme scheinen Ricinusöl, Butter und bei höherer Temperatur dargestellte thierische Fette zu machen. Die Stärke der Schwefelsäure hat einen grossen Einfluss auf die Zahlen. Diese Abänderung der Maumenéschen Probe dient

---

1) Journ. Amer. Soc.; d. Chem.-Ztg. Repert. 1901, No. 29.
2) Progresso 1900, 100; der Chem. Ztg. 1900, Rep. 249.
3) Analyst. 1901, 169; Ztschr. f. Unters. d. Nahr.- u. Genussm. 1902, 215.

zur Bestimmung des Oxydationsgrades von Fetten und Oelen insofern, als die damit erhaltenen Werte mit der Jodzahl wachsen.

Eine etwas umständliche Methode zur *Ermittelung der Verseifungszahl der Fette* wurde von Otto Schmatolla [1]) mitgetheilt. Nach derselben sollen die durch die Einwirkung der Seife auf das Phenolphthalein bedingten Ungenauigkeiten vermieden werden. 5 g filtrirtes Oel werden über kleiner Bunsenflamme auf dem Asbestsiebchen in einem starken Bechergläschen unter Umrühren mit einem dünnen Glasstäbchen nach und nach mit 20 cc $^1/_1$ Kalilauge versetzt und gekocht, bis sich eine steife Emulsion gebildet hat. Zur Vollendung der Verseifung fügt man etwa 20 cc Spiritus dilutus zu und stellt das Bechergläschen in ein Wasserbad, wo man es unter häufigem Rühren so lange erhitzt, bis die Seife in Gestalt einer weichen, sich zusammenballenden, leimigen Masse zurückgeblieben ist. Diese wird in möglichst wenig verdünntem Spiritus gelöst und mit etwa 20 cc gesättigter reiner Kochsalzlösung versetzt, erwärmt und nach dem Erkalten durch ein kleines Leinwandläppchen gegossen und abgepresst. Die zurückbleibende Seife wird in dieser Weise noch einmal mit einer Kochsalzlösung behandelt, die Salzlösungen nacheinander durch ein mit Kochsalzlösung angefeuchtetes Filter filtrirt und im Filtrat das Alkalihydroxyd bezw. -carbonat maassanalytisch mit $^1/_1$ Salzsäure bestimmt. Als sehr guter Indicator eignet sich hier Methylorange, das durch die starke Salzlösung keinerlei Ablenkung erfährt, es genügt ein Zusatz von 2—3 Tropfen einer Lösung von 1 : 500. Die gefundenen cc Salzsäure, von der Kalilauge in Abrechnung gebracht, ergeben die Verseifungszahl für 5 g Oel. Die Seife erfährt durch die Kochsalzlösung keinerlei Veränderung als nur die Umwandlung in harte Natronseife, was auf die Alkalität keinen Einfluss hat. Die Abscheidung ist eine vollkommene und geht rasch vor sich.

Ueber die v. Hübl'sche Jodlösung; von Moritz Kitt [2]). Verf. will die Haltbarkeit der Jodsublimatlösung durch Kochen am Rückflusskühler erhöhen. Eine frisch bereitete Hübl'sche Lösung zeigte in 20 cc einen Gehalt von 0,614 g Jod, nach fünfstündigem Kochen am Rückflusskühler zeigten 20 cc derselben Lösung nur noch einen Gehalt von 0,2219 g Jod. Von da ab blieb der Titer 8 Tage lang constant. Verf. versuchte nun eine haltbare Lösung von 0,5 g Jod in 25 cc herzustellen und erreichte dieses durch folgenden Versuch. 30 g Jod und 25 g Sublimat wurden in je 500 cc Alkohol (98 Gew. %) gelöst, und die Mischung 1 Stunde auf dem Wasserbade gekocht. Vor dem Kochen waren in 25 cc der Lösung 0,769 g Jod vorhanden, nach dem Kochen 0,4932 g. Der Titer einer frisch bereiteten Lösung hatte in 27 Tagen 12,75 % verloren, der Titer der 1 Stunde lang gekochten Lösung in 25 Tagen 5,62 %, in 39 Tagen 8,12 %.

Zur Bestimmung der Jodzahl sollen bekanntlich nach der

1) Apoth.-Ztg. 1901, 425. 2) Chem.-Ztg. 1901, 540.

ursprünglichen Vorschrift die Jodlösung und die Quecksilberchloridlösung 6—12 Stunden vor dem Versuch gemischt werden, weil sich der Titer anfangs rasch ändert. Nach den Erfahrungen von Hans Kreis[1]) ist dies nicht zutreffend, die beiden Lösungen sind unmittelbar vor dem Gebrauch zu mischen, wie nachfolgende Zahlen zeigen. 25 cc Jodquecksilberchloridlösung, welche 38 cc Thiosulfatlösung erforderten, verbrauchten nach 6 und 8 Stunden noch 37,95 cc, nach 24 Stunden noch 37,90 cc Thiosulfatlösung. Nach 48 Stunden betrug der Verbrauch an Thiosulfatlösung 37,60 cc. (Vergl. das Verfahren des Deutschen Arzneibuches.)

Die Anwendung von Jodmonobromid bei der Analyse von Fetten und Oelen; von Jos. Hanus[2]). Das Jodmonobromid stellt Verf. in folgender Weise dar: In ein Becherglas, welches 20 g fein zerriebenes Jod enthält, lässt man aus einem Scheidetrichter unter Rührung und Kühlung auf 5—8° allmählich 13 g Brom aus einem Tropftrichter zufliessen, wobei man den Inhalt des Becherglases kräftig durchrührt. Das überschüssige Brom verjagt man aus dem Becherglase durch einen Kohlensäurestrom. Von dem so erhaltenen krystallinischen Jodmonobromid stellt man eine Lösung in Eisessig dar, welche in 500 cc 10 g enthält. Zur Ermittelung des Titers versetzt man 20 cc der Lösung mit 15 cc 10 %iger Jodkaliumlösung und titrirt mit Natriumthiosulfat. Der Titer der Lösung verändert sich während der ersten beiden Tage nicht merklich, auch bei längerer Aufbewahrung geht der Titer weniger zurück wie bei der Hübl'schen Jodlösung. Die Reactionsgeschwindigkeit der Jodmonobromidlösung mit verschiedenen Oelen ist eine sehr grosse. Für Oele mit einer Jodzahl bis etwa 100 genügen 5 Minuten, für solche mit höherer Jodzahl 10 Minuten der Einwirkungsdauer. Im Uebrigen stimmen die Ergebnisse der Jodzahlbestimmung mittelst der Jodmonobromidlösung und derjenigen nach der Hübl'schen Methode so gut überein, dass ein Ersatz der Hübl'schen Lösung durch die Jodmonobromidlösung wegen der viel kürzeren Reactionsdauer sehr zu empfehlen ist. Das bei der Analyse der Fette mittelst der Jodmonobromidlösung anzuwendende Verfahren ist folgendes: 0,6—0,7 g bei festen Fetten, 0,2—0,25 g bei Oelen mit einer Jodzahl unter 120, und 0,1—0,15 g bei Oelen von höherer Jodzahl werden in einer Flasche mit eingeschliffenen Glasstopfen von 200 cc Inhalt in 10 cc Chloroform gelöst. Darauf fügt man 25 cc der Jodmonobromidlösung hinzu, verschliesst die Flasche und lässt 15 Minuten stehen unter zeitweiligem Umschütteln. Nach Zusatz von 15 cc 10 %iger Jodkaliumlösung titrirt man mit Natriumthiosulfatlösung bis zur Entfärbung. Die Anwendung von Stärkelösung als Indicator ist nicht nöthig.

Das von Hanuš angegebene Verfahren zur *Bestimmung der Jodzahl mittelst Jodmonobromid* wurde auch von C. A. Jung-

1) Schweiz. Wchschr. f. Chem. u. Pharm. 1901, 215.
2) Ztschr. f. Unters. d. Nahr.- u. Genussm. 1901, 913.

claussen[1]) empfohlen. Zur Herstellung der Lösung von Jodmonobromid in Eisessig ist nicht das von Hanus angegebene lästige Anreiben im Mörser nöthig, sondern man schüttelt einfach das Jodmonobromid mit dem Eisessig öfters um. In einer Stunde ist dann die Lösung erfolgt.

Die Methode der *Jodzahlbestimmung nach Wijs* hat nach Hans Kreis[2]) den Vortheil der raschen Erledigung der Bestimmung und der Verwendung von nur einer Lösung, deren Titer so gut wie unveränderlich ist. Der allgemeinen Einführung dieses Verfahrens steht jedoch der Umstand entgegen, dass die nach Wijs gefundenen Zahlen fast durchweg beträchtlich höher sind als die alten Zahlen, was allein eine Umwerthung aller Werthe bedingen würde; ausserdem aber schwanken die Differenzen zwischen neuen und alten Jodzahlen auch noch ganz unregelmässig und vorerst ganz unerklärlich innerhalb so weiter Grenzen, dass man nicht wenig in Verlegenheit käme, wenn man auf Grund der Wijsschen Zahlen Grenzwerthe aufstellen wollte. Untereinander stimmen die Wijsschen Zahlen sehr gut überein.

Die Jod- und Bromzahl der Fette und Oele; von Rowland Williams[3]). Verf. hat Versuche mit der von Wijs angegebenen Lösung von Chlorjod zur Bestimmung der Jodzahl gemacht. Zur Vollendung der Reaction genügen zehn Minuten oder weniger, für trocknende Oele ist eine etwas längere Zeitdauer vorzuziehen. Die Jodlösung muss in grossem Ueberschuss angewandt werden, zweckmässig in der doppelten der theoretischen Menge, namentlich bei Leinöl. Bezüglich der Bromzahl hat Verf. gefunden, dass es meistens gleichgiltig ist, ob man die Jod- oder Bromzahl bestimmt, in einigen Fällen namentlich beim Leinöl hat er jedoch grosse Unterschiede zwischen der aus der Jodzahl berechneten und der gefundenen Bromzahl bemerkt. Als Zeitdauer für die Einwirkung der Jodlösung empfiehlt Verf. die Zeit von 15 Minuten.

Eine grosse Anzahl von Schmalzuntersuchungen, welche im Hygienischen Institut zu Hamburg[4]) ausgeführt wurden, haben ergeben, dass *über 64 liegende Jodzahlen bei Schweineschmalz* durchaus keine Seltenheit sind; namentlich hatte die Hälfte von 100 amerikanischen Schweineschmalzproben Jodzahlen von über 64, sogar bis 69. Der Nachweis von Pflanzenfetten ist deshalb durch die Jodzahl nicht zu erbringen, sondern nur durch den Nachweis von Phytosterin.

Neues Verfahren zum Nachweis von Sesamöl in anderen Oelen: von Tambon[5]). Es ist bekannt, dass gewisse reine Olivenöle

---

1) Apoth. Ztg. 1901, 798.
2) Schweiz. Wchschr. f. Chem. u. Pharm. 1901, 213.
3) Journ. Soc. Chem. Ind. 1900, 300; Ztschr. f. Unters. d. Nahr.- und Genussm. 1901, 125.
4) III. Bericht des Hygienischen Instituts über Nahrungsmittelcontrole zu Hamburg; Pharm. Centralh. 1901, 273. 5) Journ. de Pharm. et Chim. 1901.

mit dem Camoinschen Reagens (Rohrzucker enthaltende Salzsäure) die dem Sesamöl eigenthümliche Rothfärbung geben. Von Milliau wurde daher vorgeschlagen, an Stelle des Oeles die Fettsäuren mit dem genannten Reagens zu prüfen. Dieses Verfahren ist indessen umständlich, abgesehen davon, dass z. B. die Fettsäuren des Arachisöles mit zuckerhaltiger Salzsäure die gleiche Rosafärbung hervorrufen wie diejenigen des Sesamöles. Zur Vermeidung dieser Uebelstände verwendet der Verfasser ein Reagens, welches an Stelle des Rohrzuckers reine krystallisirte Glykose enthält (3 bis 4 g Glykose auf 100 cc Salzsäure). Zur Ausführung der Reaction mischt man in einem verschlossenen Reagensglase 15 cc des zu prüfenden Oeles mit 7 bis 8 cc des Reagens, schüttelt kräftig um und erhitzt dann bis nahe zum Sieden. Bei Gegenwart von Sesamöl entsteht eine rosenrothe, ins violette schimmernde Färbung, die bald in kirschroth übergeht. Bei reinen Olivenölen ist diese Färbung nicht zu beobachten. Es lassen sich auf diese Weise 1 bis 5 % Sesamöl in einem anderen Oele nachweisen, die Rosafärbung tritt dann nach einigen Minuten ein. Bei Gegenwart von 10 % Sesamöl erscheint sie sofort. Die Reaction hat gegenüber der durch das Camoinsche Reagens hervorgerufenen Rothfärbung, welche sehr bald in Schwarz übergeht, noch den Vortheil, dass sie längere Zeit bestehen bleibt.

Utz[1]) hat die Angaben Tambons nachgeprüft. Glykose und Salzsäure (1,19) gaben ohne Sesamöl keine Reaction, beim Erhitzen tritt allmählich eine Orangefärbung ein, die jedoch verschieden von der Reaction mit Sesamöl ist. Mit reinem Sesamöl tritt in der Kälte beim Durchschütteln innerhalb einer halben Minute keine Reaction ein; erst beim Erhitzen färbt sich die Säure rosa, dann immer dunkler roth, um nach etwa 3—5 Minuten langem Erhitzen ihre stärkste Intensität zu erlangen. Bei einem Gehalte von 2 % Sesamöl in Gemischen dürfte die Grenze der Empfindlichkeit liegen. Altes oder ranziges Sesamöl giebt zwar eine Reaction; doch ist hier bei reinem Sesamöl die Farbe rothbraun, in Verdünnungen hellbraun. Was die Stärke der Reaction mit den verschiedenen Handelssorten anbetrifft, so verhielt sich das neue Reagens ebenso wie Furfurol und Salzsäure, nämlich das afrikanische Oel gab die stärkste, das indische Oel die schwächste Reaction, während das levantische die Mitte zwischen den beiden Arten hielt. — Verf. empfiehlt schliesslich für die Praxis die Soltsiensche Zinnchlorürreaction zum Nachweis von Sesamöl.

Vorkommen und Nachweis von Sesamöl im Arachisöl des Handels. Untersuchungen von Arachisölen des Handels, welche P. Soltsien[2]) vornahm, ergaben, dass dieses Oel in der Regel mit Sesamöl versetzt oder verunreinigt ist. Verfasser untersuchte 13 Arachisöle verschiedener Provenienz, und keines derselben war

1) Chem. Ztg. 1901, 48.
2) Chem. Rev. d. Fettind. 1901, No. 10; d. Pharm. Ztg. 1901, 975.

frei davon; ausserdem wurden ihm in zwei Fällen die gewünschten garantirt reinen Muster von Arachisöl, welche er zur Untersuchung als Vergleichsobjecte erbat, nicht geliefert mit dem Bemerken, dass die betreffenden Firmen das nicht vermöchten. Es wurde dem Verfasser ferner mitgetheilt, dass zu den feinsten Arachisölen vielfach in den Fabriken ein Zusatz von gleichwerthigem Sesamöle gemacht würde und umgekehrt, „u. a. um die Kältebeständigkeit und Bindefähigkeit des Oeles zu Mayonnaisen günstig zu beeinflussen"; bei geringen Arachisölen werde dieser Zusatz nicht gemacht. Die nur geringen Mengen, welche sich theilweise fanden und nur als Verunreinigungen zu betrachten sind, sollen dadurch bedingt sein, dass vielfach Arachisöl nach Sesamöl gepresst wird. Die Reactionen auf Sesamöl wurden sowohl mit Furfurolsäure wie mit Zinnchlorür ausgeführt; mehrfach war auch das Verhalten dieser Oele gegen Salzsäure (vom spec. Gewicht 1,19) allein controlirt worden, da z. B. bei Olivenölen täuschende Färbungen mit Salzsäure allein beobachtet sein sollen; die Untersuchung der Arachisölproben nach dieser Richtung hin ergab jedoch keine derartigen Färbungen.

Zum qualitativen Nachweis von Erdnussöl im Olivenöl; von J. Bel̈ler. „In einem grossen Reagensglas werden 1 cc des Oeles mit 5 cc einer genau 8,5 % igen alkoholischen Kalilauge verseift. Man erhitzt ein bis zwei Minuten zum Sieden, fügt dann 1,5 cc einer Essigsäure hinzu, welche so gestellt ist, dass die 5 cc der alkoholischen Kalilauge gerade neutralisirt werden. Man kühlt durch kaltes Wasser ab, bis sich die Fettsäuren ausgeschieden haben, worauf man 50 cc Alkohol von 70 Vol.-% und 1 cc concentrirte Salzsäure hinzusetzt. Das Ganze wird gemischt und in ein Wasserbad von 17 bis 19° C. gestellt. Bleibt die Flüssigkeit bei dieser Temperatur vollständig klar, so ist Arachisöl nicht zugegen. Im anderen Fall scheidet sich Arachinsäure aus. Bei 10 % Arachisöl beginnt die Ausscheidung schon nach 5 Minuten." [1])

Zur *Ausführung der Halphen'schen Reaction* empfiehlt A. Steinmann [2]) folgendes Verfahren: Man schmilzt ein 8—12 cm langes Glasrohr von 10 bis 12 mm äusserem Durchmesser und 1 mm Wandstärke an einem Ende zu und zieht das andere Ende zu einer Capillare aus. Das vorher erwärmte Rohr taucht man mit der Capillare in das Gemisch von Oel, Amylalkohol und schwefelhaltigen Schwefelkohlenstoff. Beim Abkühlen des Rohres füllt es sich dann zum Theil mit dem Gemisch. Das zu etwa 1/4 gefüllte Rohr wird nun zugeschmolzen, in ein Gefäss mit kaltem Wasser gestellt und letzteres zum Sieden erhitzt. Ein Verdunsten des Schwefelkohlenstoffs kann dann nicht stattfinden und die Reaction verläuft ebenso glatt wie nach dem von Halphen angegebenen ursprünglichen Verfahren.

Untersuchung über den Werth der Halphen'schen Farbenreaction

1) Pharm. Centralh. 1901, 475.
2) Schweiz. Wchschr. f. Chem. u. Pharm. 1901, 360.

zum Nachweis von Baumwollsamenöl; von R. D. Oilar [1]). Verf. hat auf Grund zahlreicher Versuche festgestellt, dass kein anderes Oel, ausser Baumwollsamenoel die Halphen'sche Reaction zeigt und dass die Reaction für letzteres zuverlässig und charakteristisch ist. Die Empfindlichkeit der Probe ist so gross, dass ein Gehalt von 1 % im Schmalz sehr leicht und ein solcher von $^1/_{10}$ % noch dann zu erkennen ist, wenn das Schmalz farblos ist, und die Probe mit einer anderen, welche kein Baumwollsamenoel enthält, verglichen wird. Die Stärke der Färbung kann zu einer annähernden Schätzung des Gehaltes an Baumwollsamenoel dienen.

Beitrag zur Aufklärung der Halphen'schen Farbreaction zur Identificirung des Baumwollsamenoeles; von P. N. Raikow [2]).

Bemerkungen zur Halphen'schen Reaction auf Baumwollsamenöl; von E. Wrampelmeyer [3]). Verf. hat gefunden, dass die von Soltsien vorgeschlagene Abänderung der Methode, nach welcher kein Amylalkohol zugesetzt und im gewöhnlichen Wasserbad am Steigerohr erhitzt wird, die Schärfe der Reaction und auch die Schnelligkeit der Ausführung beeinträchtigt wird. Verf. empfiehlt die Probe in folgender Weise auszuführen: Ein etwa 2,5 cm weites, ungefähr 15 cm langes dickwandiges Reagensglas, welches für 10 cc eine Marke trägt, wird bis zu dieser Marke mit dem Oel gefüllt, dann ein gleiches Volumen Amylalkohol und etwa 2 cc einer 1 %igen Lösung von Schwefel in Schwefelkohlenstoff hinzugefügt, darauf wird das Glas mit einem Steigrohr von 1,5 m Länge und etwa 0,75 cm Weite versehen und $^1/_4$ Stunde im siedenden Wasserbad erhitzt. Auf diese Weise soll ein Zusatz von 5 % Baumwollsamenöl deutlich zu erkennen sein.

Untersuchungen von amerikanischem Schweineschmalz von mit Baumwollsaatkuchen gefütterten Schweinen. Langfurth [4]) veröffentlichte Analysenwerthe von Schmalzproben, die von Schweinen stammten, die mit Baumwollsaatkuchen gefüttert waren, den sogenannten „weichen Schweinen" Amerikas. Derartig gefütterte Schweine waren in Gegenwart eines deutschen Consularbeamten in Chicago geschlachtet, und versiegelte und verlöthete Blechdosen mit Theilen des Netzes und des Speckes eingesandt worden. Die Untersuchung des im Dampfbade sorgfältig ausgelassenen Fettes ergab folgendes: Das Fett ist weiss, zeigt beim Schmelzen und Erstarren alle Eigenschaften des amerikanischen Schmalzes, giebt beim Ueberstreichen mit der Klinge einen feinen atlasglänzenden Strich und ist nicht übermässig weich. Säurezahl, Verseifungszahl des Fettes, Schmelz- und Erstarrungspunkt der Fettsäuren, sowie das specische Gewicht sind normal. Die Jodzahl des Fettes dagegen ist 71,5 die der abgeschiedenen Oelsäuren 106. Beim Schütteln des geschmolzenen Fettes mit Salpetersäure von 1,4

1) Amer. Chem. Journ. 1900, 355; Ztschr. f. Unters. d. Nahr.- u. Genussm. 1901, 753.

2) Chem. Ztg. 1900, 562 u. 588; Ztschr. f. Unters. d. Nahr.- u. Genussm. 1901, 130. 3) Ztschr. f. Unters. d. Nahr.- u. Genussm. 1901, 26.

4) Ztschr. f. angew. Chemie 1901, 685.

färbt sich das Fett mahagonibraun, Becchi'sches Reagens wird völlig reducirt, die Halphen'sche Reaction ist dunkelzwiebelroth, etwa einem Zusatz von 30 % Baumwollsaatöl entsprechend. Hieraus ergiebt sich, dass thatsächlich das Baumwollsaatöl beim Verfüttern von Presskuchen im Bindegewebe des Schweines sich ablagert; ferner, dass schon das Fett eines einzelnen Schweines, welches mit Baumwollsaatkuchen gefüttert ist, ausreicht, um den Inhalt eines ganzen Cisternenwaggons (tank-car), welcher das Fett von ungefähr 600 Schweinen enthält, zu verdächtigen, während alle anderen Bestimmungen normale Werthe liefern. Auf Grund der Halphen'schen Reaction allein darf daher niemals eine Schmalzprobe beanstandet werden, sie darf nur als bequeme und scharfe Hülfsreaction angesehen und verwendet werden.

Den Nachweis von Baumwollsamenöl in Schweineschmalz hat B. Fischer[1]), durch die Isolirung des Phytosterins zu führen versucht. Nach den erhaltenen Ergebnissen muss die erwähnte Methode als nicht zuverlässig bezeichnet werden.

Ueber die erhitzten Pflanzenöle und deren Nachweis in anderen Oelen; von M. Tortelli und R. Ruggeri[2]). Die Versuche der Verff. ergaben folgendes: 1. Das 10—20 Minuten lange Erwärmen der Oele auf 200—250° verursacht eine geringe Sauerstoffaufnahme. 2. Die reducirende Substanz des Baumwollsamenöles wird dabei grösstentheils zerstört. 3. Die färbende Substanz des Sesamöles, welche die Furfurolreaction giebt, bleibt unverändert. 4. Von dem erhitzten Baumwollsamenöl lassen sich durch die Reactionen von Becchi, Milliau und Halphen selbst Zusätze von 20 % in anderen Oelen nicht mehr nachweisen. 5. Auch durch die physikalischen Eigenschaften, Jodzahlbestimmung etc. lassen sich die Zusätze von erhitzten Oelen nicht bestimmt nachweisen. 6. Der Nachweis von 10 % 20 Minuten lang auf 250° erhitzten Baumwollsamenöl lässt sich durch die Reaction von Tortelli und Ruggeri noch nachweisen.

Ueber eine Abänderung der Milliau'schen Reaction zum Nachweis des Baumwollsamenöles; von G. Armani[3]). Nach dem abgeänderten Verfahren werden 10 g Oel mit alkoholischer Kalilauge verseift, der Alkohol wird verdunstet, die Seife in Wasser gelöst und in einem Scheidetrichter mit 100 cc Aether und 30 cc 10 %iger Salzsäure versetzt. Nach dem Schütteln und Absetzen wäscht man die Aetherschicht, welche die Fettsäuren enthält, mit Wasser aus. Darauf verdampft man den Aether und löst den Rückstand in reinem über Aetzkali und dann über Silbernitrat destillirten Alkohol. Die Lösung versetzt man in einem Reagensglas mit 1 cc 5 %iger alkoholischer Silbernitratlösung und erwärmt im Wasserbade auf 80°. Verf. hat gefunden, dass das so abgeänderte Verfahren nicht nur die Reaction auf Baumwollsamenöl empfindlich

1) Jahresber. d. U.-A. d. St. Breslau 1900, S. 87.

2) Annal. d. Lab. Chim. Centr. d. Gabelle Roma 1900, 249; Ztschr. f. Unters. d. Nahr.- u. Genussm. 1901, 461.

3) Ann. del Labor. Chim. Centr. d. Gabelle Roma 1900, 237; Ztschr. f. Unters. d. Nahr.- u. Genussm. 1901, 461.

macht sondern auch die Möglichkeit, dass einige Olivenöle sowie Cruciferenöle als unrein beurtheilt werden können, vollständig ausschliesst.

Ueber den Nachweis von Pflanzenfetten in Thierfetten mittelst der Phytosterinacetatprobe; von A. Bömer [1]). Verf. hat in Gemeinschaft mit K. Winter das Verhalten der Ester des Cholesterins und des Phytosterins mit organischen Säuren in Bezug auf Krystallform und namentlich auf den Schmelzpunkt studirt um evtl. durch Darstellung von Estern den Nachweis von Phytosterin und damit von Pflanzenfetten in Thierfetten sicherer zu gestalten, als es bisher der Fall war. Während bislang das wichtigste Unterscheidungsmerkmal zwischen Phytosterin und Cholesterin die Krystallform derselben war, war die Beurtheilung auf Grund des Schmelzpunktes eine sehr unsichere, da einmal der Unterschied im Schmelzpunkt nicht sehr gross ist, namentlich aber weil das Phytosterin niedriger schmilzt als das Cholesterin. Auf Grund der Erniedrigung des Schmelzpunktes auf eine Beimengung von Phytosterin zu schliessen, ist aber deshalb sehr gewagt, weil eine Erniedrigung im Schmelzpunkte bei organischen Körpern auch durch ganz geringe Verunreinigungen bewirkt werden kann, deren Beseitigung auch durch häufiges Umkrystallisiren nicht immer gelingt. Verf. hat deshalb versucht, Derivate des Phytosterins darzustellen, welche einen höheren Schmelzpunkt zeigen als die gleichen Derivate des Cholesterins. Solche Derivate hat Verf. in den Ameisensäure-, Essigsäure- und Propionsäureestern der beiden Alkohole gefunden, denn bei diesen schmelzen die Phytosterinester rund 10—20° höher als die Cholesterinester. Die Ameisensäureester des Phytosterins und des Cholesterins zeigen nun aber die Eigenthümlichkeit, dass sie aus dem Gemisch nicht zusammen, sondern getrennt krystallisiren. Gemische der beiden Ester zeigen deshalb grosse Unregelmässigkeiten im Schmelzpunkt, sodass die Ameisensäureester zum Nachweis des Phytosterins auf Grund des Schmelzpunktes ungeeignet sind, wohl aber gelingt es leicht mit Hülfe des Microskopes die Phytosterinesterkrystalle von den kurzen feinen Nadeln des Cholesterinesters zu unterscheiden. Sehr geeignet zum Nachweis von Phytosterin auf Grund des Schmelzpunktes sind aber die Essigsäureester, von denen die der Phytosterine aus den verschiedensten Pflanzenfetten sämmtlich etwa 10—20° höher schmelzen als die Essigsäureester des Cholesterins. Ausserdem sind die Phytosterinester in Alkohol schwerer löslich, man erhält deshalb durch fractionirte Krystallisation zuerst Krystallgemische, in denen der Phytosterinester angereichert wird, evtl. sogar reinen Phytosterinester. Die Reindarstellung der Essigsäureester kann bei der Untersuchung auf zweierlei Art geschehen. Entweder man reinigt die in üblicher Weise ausgeschiedenen Rohcholesterine — bezw. Phytosterine und verwandelt sie dann in die Essigsäureester oder man verestert gleich das Rohprodukt und

1) Ztschr. f. Unters. d. Nahr.- u. Genussm. 1901, 865, 1070.

reinigt die Ester durch Umkrystallisiren. Der zweite Weg ist, wie Versuche ergeben haben, allein zu empfehlen. Zur Darstellung der Rohcholesterine verfährt man in der bekannten Weise. Zur Umwandlung in die Essigsäureester erwärmt man nach dem Trocknen in einem bedeckten Schälchen mit etwa 2—3 cc Essigsäureanhydrid zum Sieden und verdampft das überschüssige Essigsäureanhydrid auf dem Wasserbade. Der erhaltene Rückstand wird in absolutem Alkohol gelöst und der Krystallisaton überlassen. Das Umkrystallisiren wird so oft wiederholt bis der Schmelzpunkt konstant ist. Von der dritten Krystallisation an bestimmt man den Schmelzpunkt und wiederholt die Krystallisation so oft wie es die Menge des Materials erlaubt. Ist bei der letzten Krystallisation der Ester bei 116° noch nicht völlig geschmolzen, so ist ein Gehalt an Pflanzenfett wahrscheinlich, liegt der Schmelzpunkt aber bei 117° oder noch höher, so kann ein Gehalt an Pflanzenfett mit Bestimmtheit als erwiesen angesehen werden. Reine Essigsäurecholesterinester schmelzen bei 114,3—114,8°, Essigsäurephytosterinester aus verschiedenen Pflanzenfetten zwischen 125,6 und 137°. Wichtig ist es bei der Bestimmung des Schmelzpunktes die Correctur anzuwenden. (Die angegebenen Zahlen bedeuten ebenfalls corrigirte Schmelzpunkte.) Man erhält die corrigierten Schmelzpunkte nach der bekannten Gleichung $S = T + n(T-t) \cdot 0{,}000154$ S = corrigirter Schmelzpunkt, T = beobachteter Schmelzpunkt, n = Länge des aus der Flüssigkeit herausragenden Quecksilberfadens in Temperaturgrade, t = mittlere Temperatur der den Quecksilberfaden umgebenden Luft, welche mit einem zweiten Thermometer bestimmt wird, dessen Kugel sich in der halben Höhe des Quecksilberfadens des ersten Thermometers befindet. Mit Hülfe der Phytosterinacetatprobe gelingt es leicht eine Beimischung von 2 % Baumwollsamenöl im Schweineschmalz nachzuweisen. Vortheilhaft ist es, vor der Veresterung des Rohproduktes einen Theil desselben zu der gewöhnlichen Phytosterinprobe zu verwenden, um dadurch schon ein Urtheil zu gewinnen ob grössere oder geringere Mengen von Pflanzenfett vorliegen. Bezüglich der Einzelheiten der sehr interessanten Versuche der Verff. sei auf das Original verwiesen.

Eine Methode zur quantitativen Abscheidung der Cholesterine aus Fetten veröffentlichte Ritter[1]): 50 g Fett werden abgewogen und in einer etwa 1½ Liter fassenden Porcellanschaale mit 100 cc Alkohol und einer Natriumalkoholatlösung aus 8 g Natrium in 160 cc 99 % Alkohol verrührt, auf dem Wasserbade verseift und zur Trockne gebracht. Dann wird das 1½fache Gewicht des verwendeten Fettes an Kochsalz und so viel Wasser zugesetzt, dass sich der Schaaleninhalt ganz löst. Unter häufigem Umrühren wird wieder zur Trockne gebracht und fein pulverisirt. Das Pulver wird in einem geräumigen Soxhlet-Apparate mit gewöhnlichem Aether neun Stunden lang extrahirt. Die ätherische Lösung bringt

1) Chem. Ztg. 1901, 872.

man in einen ³/₄ bis 1 Liter enthaltenden Erlenmeyer'schen Kolben, wobei mitgerissenes Glycerin an den Wandungen des Extractionskolbens haften bleibt, und destillirt den Aether ab. Der Rückstand wird auf dem Wasserbade in möglichst wenig Alkohol gelöst und unter Umschwenken der Kolben voll Wasser gefüllt. Man bringt die gefällte Substanz auf ein Papierfilter und wäscht mit reinem Wasser nach. Das Filter wird bei 60° C. getrocknet und das Cholesterin mit Aether in ein gewogenes Kölbchen gespült, der Aether abdestillirt und der Rückstand bei 100 bis 120° C. getrocknet und gewogen.

Abscheidung der höheren Fettsäuren aus dem Erdnussöl; von G. Perrin [1]). Verf. benutzt zur Gewinnung der Arachinsäure aus dem Erdnussöl die Eigenschaft derselben, dass die sauren Salze in Alkohol schwer löslich sind. Das Oel wird verseift, die Fettsäuren abgeschieden und in Alkohol von 90% gelöst. Die eine Hälfte der in 2 Theile getheilten Lösung wird heiss mit Kalilauge titrirt (Phenolphthaleïn) und die andere saure Hälfte wieder zugefügt. Beim Abkühlen auf 40° scheidet sich die Seife ab. Nach einigem Stehen bringt man den Niederschlag auf ein gehärtetes Filter, saugt ihn ab und krystallisirt aus 90%igem Alkohol um. Darauf zerlegt man die Seife mit Salzsäure, wäscht zuerst mit Wasser und dann mit 70%igem Alkohol. Die zurückbleibende Fettsäure schmilzt bei 72°.

Untersuchungen über Japantalg; von C. Ahrens und P. Hett [2]). In einer Reihe als tadellos bezeichneter Handelsproben von Japantalg fanden die Verfasser: Säurezahl 16—18, Verseifungszahl 216,7—220,1, Jodzahl 13,1—15,1, während nach Benedikt reiner Japantalg eine Jodzahl von 4,2, Säurezahl 20 und Verseifungszahl 220—222 haben soll und Dieterich die Jodzahl 7,8—8,8, Säurezahl 16,8—17,7 und Verseifungszahl 220—232 gefunden hat. Durch Vermittelung des Directors des botanischen Gartens in Hamburg, Zacharias, gelangten Verfasser in den Besitz einer grösseren Menge von Früchten des Japantalgbaumes (Rhus mecedania), aus welchen sie theils durch Auskochen mit Wasser, theils durch Ausziehen mit Aether den Japantalg als eine spröde, grünlichgelb gefärbte Masse mit einer Ausbeute von rund 25% erhielten. Darin wurde festgestellt: Jodzahl 11,9—12,8, Säurezahl 11,2—12,0, Verseifungszahl 206,6—212. Ein Theil des Talges wurde dann an der Sonne gebleicht, wobei die Jodzahl auf 7,6 sank, die Säurezahl auf 13,8 stieg und die Verseifungszahl zu 208,1 ermittelt wurde; ein anderer durch Kochen mit Blutkohle in ätherischer Lösung vollständig entfärbter Theil zeigte die Jodzahl 11,1. Japantalge mit der Jodzahl 4 dürften demnach heute kaum mehr im Handel zu finden sein. Der Grund für die Abweichung der jetzt ermittelten Zahlen kann möglicherweise darin liegen, dass die Fabrikation des Japantalges nicht mehr in der-

---

1) Monit scieintif. 1901, 320; Ztsch. f. Unters. d. Nahr.- u. Genussm. 1901, 986. 2) Ztschr. f. angew. Chem. 1901, 684.

selben Weise wie früher betrieben wird. Er kann auch darin zu suchen sein, dass die verschiedenen Varietäten des Talgbaumes auch Talg von verschiedenen chemischen Eigenschaften liefern.

Ueber Japantalg; von O. Bernheimer und F. Schiff[1]). Die Entscheidung der Frage nach der Reinheit von Japantalgsorten hat in letzter Zeit eine wesentliche Erschwerung erfahren. Analog den Erfahrungen, über die C. Ahrens berichtete, haben auch die Verff. bei einer Reihe von Handelsprodukten analytische Constanten gefunden, die von den bisher als Kriterien der Reinheit anerkannten Zahlen bedeutend abweichen. So fanden sie in 4 Proben Säurezahlen von 11,8—14,0, Verseifungszahlen von 220,3—222,1, Jodzahlen von 10,56—11,3 und Schmelzpunkte von 52,6—53,4° C. Diese Producte waren zweifellos echter Provenienz, wurden aber der abnormen Constanten wegen von den Abnehmern zurückgewiesen. Verff. erklären diese Talge als unverfälscht. Die normale Verseifungszahl schliesst einen Zusatz von Ceresin, Paraffin oder Carnaubawachs aus; die Erhöhung der Jodzahl kann nicht von einem Talgzusatz herrühren, da der Schmelzpunkt nicht erniedrigt ist; ein gleichzeitiger Zusatz von Talg und Stearinsäure zur Erhaltung des normalen Schmelzpunktes ist mit der erniedrigten Säurezahl unvereinbar; ebenso lassen sich die gefundenen Zahlen mit anderen Combinationen der bekannten Fette in Einklang bringen.

Macassaröl hatte J. J. A. Wijs[2]) Gelegenheit aus Samen selbst herzustellen und zu untersuchen mit folgenden Ergebnissen. Fett: Schmelzpunkt 22°, Hehnersche Zahl 91,55, Verseifungszahl 215,3, Jodzahl 55,0. Reichert-Meisslsche Zahl 9, Säurezahl 19,2, Unverseifbares 3,12 %. — Fettsäuren: Schmelzpunkt 52—54°, Jodzahl 58,9, Säurezahl 191,2—192.

Verfälschte Cacaobutter. Oliviero[3]) hat eine gefälschte Cacaobutter untersucht, die ihrem Aussehen nach dem natürlichen Producte sehr ähnlich war, aber den charakteristischen Geruch nicht besass. Das Präparat bestand aus einem Gemisch von Wachs und gewöhnlicher Butter. Während echte Cacaobutter in 2 Theilen Aether schon in der Kälte vollkommen löslich sein soll, hinterliess das gefälschte Product hierbei einen weisslichen Rückstand, der sich durch seinen Schmelzpunkt als Wachs kennzeichnen liess. Aus dem mit Aetheralkohol erhaltenen Auszuge des Products liess sich durch Verseifen des Fettes und Erhitzen mit Schwefelsäure Buttersäure isoliren.

Ueber Kürbiskernöl; von Willard Graham[4]). Das im Handel befindliche Kürbiskernöl ist in seinen Eigenschaften verschieden. Es wird meist durch Ausziehen mittelst eines Lösungsmittels gewonnen; ausgepresstes Oel findet sich sehr selten und ist theuerer. Der Verfasser hat durch Extraction von Kürbiskernen mit Aceton in einer Ausbeute von 25 % ein klares, röthlich gefärbtes Oel von angenehmem Geruche und Geschmacke erhalten, das ein specifisches Gewicht von 0,9208 bei 15° C., die Verseifungszahl 192,5, die Säurezahl 18,9 und die Esterzahl 173,6 zeigte. Es

1) Chem. Ztg. 1901, 1008. 2) Chem. Rev. 1900, S. 46.
3) Bull. comm. 1901, S. 321. 4) Amer. Journ. Pharm. 1901, 352.

war in Schwefelkohlenstoff, Aether, Chloroform in allen Verhältnissen und in 20 Theilen absoluten Alkohols klar löslich. Bei längerem Stehen trocknete es zu einer gelblichen, durchsichtigen Masse ein. — Ein im Handel befindliches Oel hatte das spec. Gewicht 0,9197 bei 15° C., die Verseifungszahl 195,2, die Säurezahl 3,5 und die Esterzahl 191,7 und stimmte in seinen sonstigen Eigenschaften mit dem selbst gewonnenen Oele überein. — Beim Versuche, durch Auspressen ein grösseres Quantum dieses Oeles zu gewinnen, konnte der Verfasser trotz Anwendung eines grossen Druckes nur eine ganz geringe Menge erhalten, welches zur Bestimmung der Constanten nicht ausreichte. Benedikt und Lewkowitsch geben für gepresstes Kürbiskernöl folgende Zahlen an: Spec. Gew. bei 15° C. 0,9231, Verseifungszahl 188,1, Jodzahl 121, Erstarrungspunkt — 15° C., Schmelzpunkt der gemischten Fettsäuren 28° C.

Ueber die Zusammensetzung des Maisöles machten Vulté und Gibson [1]) folgende Angaben. Es ist ein hoch complexes Gemisch von Fettsäureglyceriden, einer kleinen Menge flüchtigen Oeles und einem ziemlich grossen Procentgehalte an unverseifbarer Substanz. Dem flüchtigen Oele ist der charakteristische Getreidegeruch und -geschmack des Maisöles zuzuschreiben. Die unverseifbare Substanz besteht grösstentheils aus Phytosterin, sodass man die charakteristische Phytosterinreaction, Rothfärbung mit conc. Schwefelsäure, auch bereits mit der Schwefelkohlenstofflösung des Oeles nach 24stündigem Stehen erhält. Eine geringe Menge Lecithin (1,11 % des Oeles) ist ebenfalls im Unverseifbaren enthalten. Der Procentgehalt an Glycerin ist ein ziemlich hoher, ca. 10 %. Von Fettsäuren sind vorhanden: Stearinsäure, Palmitin-, Arachin-, Hypogaea-, Oleïn-, Linol- und Ricinoleïnsäure und die flüchtige Ameisen- und Essigsäure, wahrscheinlich auch Capron-, Capryl- und Caprinsäure.

Ueber die Verfälschungen des Olivenöles; von W. Ferrein [2]). Verf. giebt eine Uebersicht über die vorkommenden Verfälschungen des Olivenöles und der zum Nachweis derselben dienenden Methoden. Die Schlussfolgerungen des Verfassers sind folgende: Bei der Werthbestimmung des Olivenöles kann neben der Prüfung der Farbe, des Geschmackes und Geruches die Bestimmung der Jodzahl zuverlässige Anhaltspunkte liefern. Von den physikalischen Methoden sind die sichersten die Bestimmung des spec. Gewichtes, des Schmelz- und Erstarrungspunktes der Fettsäuren und die Bestimmung des Löslichkeitscoefficienten des Olivenöles in Alkohol und in conc. Essigsäure.

Peanussbutter und Peanolia sind nach A. L. Winton [3]) Präparate aus Erdnüssen, welche in Amerika im Handel vorkommen.

---

1) Chem. Ztg. 1901, Rep. 89.

2) Farmazeft 1900, 1007; Ztschr. f. Unters. d. Nahr.- u. Genussm. 1901, 463.

3) Jahresber. d. Connecticut Agr. Exper. Stat. f. 1900; Ztschr. f. Unters. d. Nahr.- u. Genussm. 1901, 985.

Das bei der ersten Pressung gewonnene *Sonnenblumenöl* bildet nach F. Jean[1]) eine blassgelbe, klare, neutral reagirende Flüssigkeit, die als gutes Speiseöl Verwendung finden kann. Das etwas dunkler gefärbte Oel der zweiten Pressung eignet sich als Brennöl und zur Firnisfabrikation. Verf. fand im Sonnenblumenöl: Specifisches Gewicht bei 15° C. 0,925; Oleorefraktometerzahl + 22°, Verseifungszahl 192, Jodzahl 124, Schmelzpunkt der Fettsäuren + 22, freie Säure (= Oelsäure) 3,1 %, nicht Verseifbares 0,72 %. Das Oel reducirt alkoholische Silbernitratlösung. Mit Schwefelsäure giebt es eine gelbrothe Masse, die nicht braun wird. Zur Seifenfabrikation eignet sich das Sonnenblumenöl nicht, da es schwer verseift und eine weiche Seife giebt.

Specköl, welches in Belgien in ziemlich grossen Mengen zum Herabsetzen der Dichtigkeit des Oleomargarins bei der Fabrikation künstlicher Butter eingeführt wird, untersuchte Duyk[2]). Das Oel ist geruchlos und fast farblos. Spec. Gew. bei 15° 0,916, bei 100° C. 0,8626, Maumené'sche Zahl 47, Refraktometerzahl bei 40° C. 52, kritische Lösungstemperatur 75°, Schmelzpunkt der nicht flüchtigen Fettsäuren 35°, Verseifungszahl 193, Jodzahl 73, Reichert-Meissl'sche Zahl 0, Refraktometerzahl der nicht flüchtigen Fettsäuren bei 40° C. 41.

Das Walnussöl hat nach Kebler[3]) folgende Eigenschaften: Das Oel von Juglans regia ist klar, fast farblos oder blass grünlich gelb, von angenehmem Geschmack und Geruch, specif. Gewicht 0,925 bis 0,9265 bei 15° C., Verseifungszahl 186 bis 197, Jodzahl 142 bis 151,7, Schmelzpunkt der Fettsäuren 16 bis 20° C. Das kalt gepresste Walnussöl hatte folgende Constanten: Das Oel ist klar, strohgelb, von angenehmen Nussgeruch, trübt sich bei 12° C., specif. Gewicht 0,9215 bei 15° C., Verseifungszahl 190,1 bis 191,5, Säurezahl 8,6 bis 9, Esterzahl 181,5 bis 182,5, Hehner'sche Zahl 93,77 Reichert-Meissl'sche Zahl 15, Jodzahl 141,4 bis 142,7, Schmelzpunkt der Fettsäuren 0° C. Die Trockenfähigkeit ist mindestens der des Leinöles gleich.

Fleisch und Fleischwaaren.

Ueber die chemische Zusammensetzung und den Nährwerth verschiedener Fleischsorten; von Adolf Beythien[4]).

Vergleichende Studie über die Zusammensetzung des Ochsenfleisches verschiedener Gegenden Frankreichs und der Colonien; von Busson[5]).

Ueber die Zusammensetzung und den Nährwerth des Fleisches der Säugethiere, Vögel und Reptilien; von Balland[6]). Das Fleisch der hauptsächlichsten Schlachtthiere aus der Klasse der Säugethiere (Esel, Pferd, Maulesel, Ochse, Kuh, Ziege, Kaninchen, Hammel und Schwein) enthält nach Entfernung der Fettschicht

1) Ann. Chim. anal. applic 1901, 166; Chem. Ztg. Rep. 1901, 209.
2) Chem.-Ztg. 1901, 48. 3) ebenda Rep. 138.
4) Ztschr. f. Unters. d. Nahr.- u. Genussm. 1901, 1.
5) Monit. scientif. 1901, 597; Ztschr. f. Unters. d. Nahr.- u. Genussm. 1902, 980. 6) Compt. rend. 130, 331.

70 bis 80 % Wasser, 0,5 bis 1,25 % Mineralsubstanz, 1,4 bis 11,3 % Fett und 3 bis 3,5 % Stickstoff. Das Herz, die Leber, die Lunge, die Nieren enthalten die gleiche Menge Stickstoff, wie das magere Fleisch, der Fettgehalt liegt unter 5 % und der Aschengehalt schwankt zwischen 1 und 1,7 %; in den Lungen finden sich Spuren von Mangan. In dem Blut des Ochsen, des Hammels, der Kuh und des Schweines finden sich bis zu 83 % Wasser, weniger als 0,5 % Asche, Spuren von Fett und soviel Stickstoff, wie im Fleisch. Das geröstete oder gebratene Fleisch enthält in trocknem Zustand fast die gleiche Menge Stickstoff, Fett und Salze, wie das rohe Fleisch in gleichem Zustand. Da jedoch nach dem Braten die Wassermenge auf 64 und selbst 42 % gefallen ist, je nach der Dicke der Stücke und der Zeit, während der sie auf dem Feuer waren, so folgt daraus, dass die gleiche Gewichtsmenge an gebratenem oder geröstetem Fleisch bedeutend reicher an Nährstoffen ist, wie die an rohem Fleisch. Das gesottene Fleisch verliert während des Kochens nicht nur Wasser, sondern auch lösliche stickstoffhaltige Substanz, Fett und Salze, welche in die Bouillon übergehen; immerhin sind gleiche Gewichtsmengen von gesottenem Fleisch noch nahrhafter als von rohem Fleisch. Das Fleisch von Vögeln (Ente, Gans, Huhn) enthält die gleichen Nährstoffe wie das Fleisch der Säugethiere, aber in etwas grösserer Menge, denn der Wassergehalt beträgt nur etwa 70 %. Das Hühnerei verdient besondere Beachtung. Das Eiweiss und das Eigelb haben eine ganz verschiedene Zusammensetzung. Das erstere enthält 86 % Wasser, 12 % Eiweiss und 0,5 % Mineralsubstanz, das letztere 51 % Wasser, 15 % Stickstoffsubstanz, 30 % Fett und 1,5 % Mineralsubstanz. Das Ei, im ganzen genommen, enthält 75 % Wasser, es besteht daher zu 25 % aus Nährstoffen. 20 Eier repräsentiren ziemlich genau den Nährwerth von 1 kg Fleisch. Ein Huhn bringt also in einigen Tagen sein eigenes Gewicht an Nährstoffen hervor. Das Fleisch des Frosches besitzt in Bezug auf Wasser und Nährstoffe die gleiche Zusammensetzung, wie das der Scholle und des Hechtes.

Die Unterscheidung des Fleisches verschiedener Thiere; von Uhlenhuth[1]). Nach Untersuchungen des Verf. ist es möglich, durch Anwendung specifischer, durch Bluteinspritzungen bei Kaninchen erzeugter Antisera die betreffenden Fleischsorten zu erkennen. So z. B. liefert ein mit Schweineblut vorbehandeltes Kaninchen ein Serum, welches nur in einem Schweinefleischauszuge, ein mit Katzenblut vorbehandeltes Kaninchen ein Serum, welches nur in einem Auszuge aus Katzenfleisch einen Niederschlag erzeugt. Das Serum eines „Pferdeblutkaninchens“ ergiebt einen Niederschlag in einem Pferdefleischauszuge u. s. w. Nach dem Stande der heutigen Wissenschaft ist es schwierig, Pferdefleisch im Gemisch mit anderen Fleischsorten, beispielsweise im Hackfleisch zu erkennen. Es würde aber nach der Angabe von

1) Deutsch. Med. Wochenschr. 1901, 780.

Uhlenhuth jetzt leicht sein, dasselbe bestimmt erkennen zu können. Auf der diesjährigen Naturforscherversammlung hat bereits Jess auf den Werth von Uhlenhuth's Methode zur Erkennung von Pferdefleisch und Pferdeblut aufmerksam gemacht. Auch für die Entscheidung, ob und welche andere minderwerthigen Fleischsorten, wie Hunde-, Katzenfleisch u. s. w., als Beimengungen im Hackfleisch oder in der Wurst enthalten sind, dürfte diese Methode nicht zu unterschätzen sein. In gekochter Wurst ist die Reaction leider nicht anwendbar, da die reactionsfähigen Eiweisskörper durch den Kochprocess verändert werden. Die Reaction stellt man in folgender Weise an: Von dem betreffenden Fleisch wird eine gewisse Menge abgeschabt und dieselbe mit Leitungswasser oder physiologischer Kochsalzlösung versetzt. Ein Theil der Eiweisskörper geht in Lösung über. Beschleunigen kann man letzteres durch Zusatz einiger Tropfen Chloroform. Die meist sehr trübe eiweisshaltige Lösung muss völlig klar gemacht werden, was man durch mehrmaliges Filtriren durch Filtrirpapier oder noch besser, durch Filtration mittelst eines Berkefeld'schen Filters erreicht. Wurde die Lösung mit Leitungswasser gemacht, so wird dieselbe mit der gleichen Menge physiologischer Kochsalzlösung verdünnt. Setzt man dann von dem betreffenden specifischen Serum 10 bis 15 Tropfen zu etwa 3 cc der gewonnenen Lösung, so ist man durch die auftretende Trübung im Stande, die betreffende Fleischart zu erkennen.

Beiträge zur Kenntniss der elementaren Zusammensetzung und Verbrennungswärme der Muskelsubstanz verschiedener Thiere; von A. Köhler[1]).

Die rothe Färbung gesalzenen Fleisches; von J. Haldane[2]). Die Rothfärbung gekochten Salzfleisches wird durch die Anwesenheit von Stickoxydhämochromogen bewirkt. Dieses entsteht durch die Zersetzung von Stickoxydhämoglobin, welches die Rothfärbung des nicht gekochten Salzfleisches bedingt. Das Stickoxydhämoglobin entsteht bei Abwesenheit von Sauerstoff und Anwesenheit reducirender Substanzen durch Einwirkung von Nitriten auf Hämoglobin. Nitrite entstehen im Pökelfleisch durch Reduction des verwendeten Salpeters.

Zur Kritik der Fettbestimmungsmethoden von Martin Schlesinger[3]).

Ueber Fetteiweissverbindungen; von Joseph Nerking[4]).

Ueber die Gesundheitsschädigungen, welche durch den Genuss von Pferdefleisch verursacht werden. Nebst einem Beitrag über die Resorption der Fette von E. Pflüger[5]).

Zur Bestimmung des Glykogens; von Alfons Bujard[6]). Verf. macht darauf aufmerksam, dass er bereits im Jahre 1897 eine Methode zur Bestimmung des Glykogens empfohlen hat, welche auf der Anwendung alkoholischer Kalilauge beruht. Hiernach löst man das Fleisch in 8 %iger alkoholischer Kalilauge, verdünnt mit 50 %igem Alkohol, filtrirt, wäscht mit 50 %igem Alkohol aus, löst

1) Ztschr. f. physiol. Chem. 1901, 479; Ztschr. f. Unters. d. Nahr.- u. Genussm. 1901, 638. 2) Journ. Hyg. (Cambridge) 1901, 115; Ztschr. f. Unters. d. Nahr.- u. Genussm. 1902, 579.
3) Dissertation, Leipzig 1900; Chem. Centralbl. 1901, I 1181.
4) Pflüger's Archiv 1901, 330; Ztschr. f. Unters. d. Nahr.- u. Genussm. 1901, 267. 5) Pflüger's Archiv 1900, 111.
6) Ztschr. f. Unters. d. Nahr.- u. Genussm. 1901, 781.

das Rohglykogen in wässriger 8 %iger Kalilauge, filtrirt, säuert mit Essigsäure an und fällt mit Alkohol. Eine weitere Reinigung des Glykogens ist nicht erforderlich.

Ueber die Bestimmung des Glykogens und den Gehalt verschiedener Theile des Fleisches des Pferdes an Glykogen; von J. K. Haywood [1]). Um ein besseres Filtriren der nach dem Kochen des Fleisches mit Kalilauge erhaltenen Lösung herbeizuführen, säuert Verf. die Lösung vor dem Filtriren mit Salzsäure schwach an und filtrirt einen aliquoten Theil ab. Verf. beobachtete ferner, dass beim Fällen des Glykogens mit Alhohol kleine Mengen von Proteïnstoffen mit gefällt werden, die in Wasser unlöslich sind. Um das Gewicht derselben in Rechnung ziehen zu können behandelt Verf. das gewogene Rohglykogen auf dem Filter mit heissem Wasser wodurch das Glykogen aufgelöst wird und wägt das ungelöst gebliebene mit dem Filter zurück. Der Gehalt an Glykogen im Fleisch von verschiedenen Theilen des Körpers verschiedener Pferde sckwankte zwischen 0,27 und 0,86 %, auf fettfreie Trockensubstanz berechnet zwischen 1,17 und 5,08 % die meisten Zahlen bewegen sich zwischen 2 und 3 %. In anderen Fleischsorten fand Verf. folgenden Gehalt an Glykogen: Leber 1,07 %, Hühnerfleisch 0,28 %, Ochsenzunge 0,29 und 0,66 % der fettfreien Trockensubstanz.

Ueber ein neues Verfahren zur quantitativen Bestimmung des Glykogens; von Georg Lebbin [2]). 20 g oder mehr der zerkleinerten Substanz (Fleisch, Wurst etc.) werden in einer Porcellanschaale mit 90 cc Wasser und 10 cc 15 %iger Kalilauge übergossen und auf dem Drahtnetz bis zur völligen Lösung erhitzt. Die auf 30—35 cc eingekochte Flüssigkeit wird in einen Maasscylinder gegossen, und die Schaale mit Wasser nachgespült, bis das Volumen der Flüssigkeit genau 50 cc beträgt. Die durchgeschüttelte Flüssigkeit wird durch Glaswolle filtrirt und zu 25 cc des Filtrats 50 cc einer Mischung aus 90 Th. Alkohol und 10 Th. 40 %iger Kalilauge hinzugefügt. Nach etwa 12stündigem Stehen filtrirt manden Niederschlag ab und wäscht mit dem alkalischen Alkohol nach. Nach dem Durchstechen des Filters spritzt man das Rohglykogen mit etwa 80 cc heissem Wasser in einen 100 cc Cylinder. Nach dem Erkalten fügt man nach Zusatz von 2—3 Tropfen Lackmustinctur soviel 10 %ige Salzsäure hinzu, dass ein Ueberschuss von etwa 3—4 Tropfen derselben vorhanden ist. Darauf werden 5—10 cc Brücke'sches Reagens zugesetzt, auf 100 cc aufgefüllt und filtrirt, 50 cc des Filtrates werden mit 75 cc Alkohol gemischt, und das ausgeschiedene Glykogen nach längerem Stehen in bekannter Weise abfiltrirt und gewogen.

Ueber die quantitative Bestimmung von Glykogen und Stärke in Wurstwaaren; von J. Mayrhofer [3]). Das Verfahren, welches

1) Journ. Amer. Chem. Soc. 1900, 85; Ztschr. f. Unters. d. Nahr.- u. Genussm. 1901, 170. 2) Zeitschr. f. öff. Chem. 1900, 325; Ztschr. f. Unters. d. Nahr.- u. Genussm. 1901, 641.

3) Ztschr. f. Unters. d. Nahr.- u. Genussm. 1901, 1103.

Verf. früher zur Bestimmung von Stärke in Wurstwaaren angegeben hat, beruht bekanntlich auf der Anwendung von alkoholischer Kalilauge, welche die Eiweissstoffe löst, die Stärke aber ungelöst lässt. Bei diesem Verfahren bleibt nun auch eventl. vorhandenes Glykogen ungelöst und um dieses von der Stärke zu trennen, schlägt Verf. folgendes Verfahren vor: Der nach der Behandlung mit alkoholischer Kalilauge verbleibende Rückstand wird mit heissem Alkohol von 96 Vol. % durch Dekantiren ausgewaschen, wobei darauf zu achten ist, dass möglichst wenig von dem Rückstande auf das Filter gelangt. Um das auf diese Weise nicht auswaschbare Alkali zu entfernen, wird das Filter, auf welches geringe Mengen von Stärke und Glykogen gelangt sein können mit Alkohol von 50 Vol. %, welchem etwa 5 % Eisessig zugesetzt sind, bis an den Rand gefüllt und erst dann, wenn das ablaufende Filtrat sauere Reaction zeigt, mit Hülfe der Saugpumpe abgesogen und mit Alkohol von 96 Vol. % nachgewaschen. Der Rückstand im Becherglase wird mit wenig Wasser und mit Essigsäure bis zur bleibenden sauren Reaction versetzt, Stärke und Glykogen mit Alkohol ausgefällt und der Niederschlag zur Entfernung des Kaliumacetats mit Alkohol 96 Vol. % sehr gut ausgewaschen. Der in dem Becherglase nach dem Auswaschen mit Alkohol verbleibende Rückstand wird mit 10 cc Alkohol von 49 Vol. % auf dem Wasserbade auf ungefähr 80° erwärmt, und die Flüssigkeit rasch auf einen Heisswassertrichter gebracht und abgesogen, wobei darauf zu achten ist, dass das Filter stets gefüllt bleibt weil sonst die etwas gequollene Stärke die Poren verstopft. Sollte dieses dennoch geschehen sein, so kann durch Aufgiessen von 96 %igem Alkohol ein rasches Filtriren wieder herbeigeführt werden, da hierdurch die Stärke wieder flockig wird. Die alkoholischen, das Glykogen enthaltenden Filtrate werden in einem Becherglase bis zur Bildung eines Häutchens eingedampft, das Glykogen daraus durch Alkohol von 96 Vol. % gefällt und in bekannter Weise auf einen gewogenen Filter gesammelt, getrocknet und gewogen.

Beiträge zur Physiologie des Glykogens; von J. Nerking[1]). Verf. hat festgestellt, dass bei der Bestimmung des Glykogens die Concentration der Kalilauge und die Kochdauer einen grossen Einfluss auf die Menge des gefundenen Glykogens ausüben. Dieser Einfluss äussert sich aber nicht dahin, dass bei stärkerer Concentration und längerer Kochdauer eine stetige Abnahme des Glykogens eintritt, sondern die Ergebnisse sind vollkommen unregelmässig. Verf. nimmt deshalb an, dass beim Kochen des glykogenhaltigen Fleisches mit Kalilauge einmal eine Zerstörung eines Theiles des Glykogens eintritt, gleichzeitig aber neue Mengen von Glykogen aus einer im Fleische enthaltenen Verbindung desselben abgespalten werden. Als Quelle der Neubildung von Gly-

1) Pflüger's Archiv 1900, 8; Ztschr. f. Unters. d. Nahr.- u. Genussm. 1901, 168.

kogen nimmt Verf. eine glykosidartige Verbindung desselben mit Eiweissstoffen an. Die Aufschliessung durch Kalilauge muss deshalb nach Ansicht des Verf. möglichst durch andere Methoden ersetzt werden.

Wann ist eine Fleischwaare als verdorben zu betrachten?; von C. Mai[1]). Verf. hat versucht, durch Untersuchung der verschiedenartigsten Fleischwaaren in verschiedenen Stadien der Fäulniss chemische Merkmale für das Verdorbensein aufzufinden. Hierbei zeigte sich, dass grade das Stadium der beginnenden Fäulniss, welches zur Beurtheilung am meisten in Frage kommt, so gut wie garkeine bestimmten chemischen Merkmale aufweist, und dass solche erst bei fortschreitendem Zerfall auftreten, zu einer Zeit wo das Verdorbensein bereits durch den Geruch etc. deutlich zu erkennen ist. Indol und Skatol, welche von den „Vereinbarungen" als Merkmale beginnender Fäulniss angegeben werden, liessen sich in diesem Stadium in keinem Falle auch nur spurenweise nachweisen. Nach 3—4 Tagen beginnt das Verhältniss von Ammoniak zum Gesammtstickstoff sich merklich zu verschieben. Das zweite Stadium der Zersetzung beginnt mit dem Auftreten nachweisbarer Mengen von Aminbasen, namentlich Trimethylamin, auch lassen sich Amidosäuren nachweisen. Das dritte und vierte Stadium der Fäulniss kommt für den Nahrungsmittelchemiker nicht mehr in Betracht.

Ueber die Behandlung und Conservirung von rohem Fleisch; von R. Emmerich[2]). Um die Inficirung des frischgeschlachteten Fleisches, welche in den Schlachthäusern ausserordentlich leicht eintreten kann, zu verhüten und dadurch eine längere Haltbarkeit des Fleisches zu erzielen empfiehlt Verfasser ausser der Einführung aseptischer Schlachtung, das Fleisch oberflächlich mit Eisessig zu besprühen und dann in sterilisirte Sägespäne zu verpacken.

Ueber Conservirung von frischem Fleisch und über Fleischconserven vom hygienischen und sanitätspolizeilichen Standpunkte aus; von Wilh. Rohardt[3]). Verf. erörtert zunächst die Veränderungen, welche das Fleisch bei seiner Aufbewahrung erleiden kann, bespricht darauf den Werth der einzelnen Methoden, ein an sich gesundes Fleisch zu conserviren und würdigt im Anschluss hieran den Einfluss der Conservirung auf krankhaft verändertes Fleisch. Die vom hygienischen und sanitätspolizeilichen Standpunkte aus zu erhebenden Forderungen fasst er in folgenden Sätzen zusammen: 1. Zu einer Conservirung, also zu einer längeren Aufbewahrung, eignet sich nur ganz gutes, frisches Fleisch. Die Hantirung sei eine reinliche. 2. Für die Conservirung von „frischem" Fleisch (in Markthallen, Schlachthöfen) ist die Anwendung der Kaltluftbehandlung in gut ventilirten und genügend grossen Räumen die beste Methode. 3. Antiseptische Mittel dürfen unter keinen Umständen in solchen Mengen dem Fleische zugesetzt werden, dass

1) Ztschr. f. Unters. d. Nahr.- u. Genussm. 1901, 19.
2) Ztschr. f. Unters. d. Nahr.- u. Genussm. 1901, 18.
3) Vierteljschr. f. ger. Med. 1901, 321.

der Genuss desselben auf die menschliche Gesundheit schädlich wirken könnte. Bei Beurtheilung der zulässigen Mengen solcher Mittel sind sorgfältig alle in Betracht kommenden Umstände zu berücksichtigen. 4. Von diesen Gesichtspunkten aus betrachtet, giebt es kein Antisepticum, das als gänzlich einwandsfrei und zugleich als genügend und passend zur Conservirung bezeichnet werden könnte. 5. Die Büchsenconserven sind für Schiffe, Armeen, Expeditionen etc. von grossem Werthe; ihrer Verwendung im gewöhnlichen Leben steht ihr verhältnissmässig hoher Preis entgegen. 6. Die durch Austrocknen hergestellten Fleischpräparate haben wegen ihres geringen Geschmackswerthes für den Bedarf im gewöhnlichen Leben keine Bedeutung; sie erlangen eine solche erst unter aussergewöhnlichen Umständen durch ihren hohen Nährwerth und ihre gute Transportfähigkeit. 7. Eine einzelne Fleischconserve, besonders das Pökelfleisch, soll niemals für längere Zeit die ausschliessliche Fleischnahrung des Menschen bilden, sondern möglichst mit frischem oder anderweitig conservirtem Fleisch und Gemüse abwechselnd genossen werden. 8. Einzig und allein die Hitze ist ein verhältnissmässig sicheres Mittel, um Fleisch zu sterilisiren. 9. Da es kein absolut sicheres Mittel giebt, gesundheitsschädliches Fleisch von unschädlichem zu unterscheiden, so sollten Fleischwaaren überhaupt — auch frisch aussehende —, besonders aber vom Ausland eingeführte, nur in garem Zustande genossen werden.

Conservirung und Keimzahlen des Hackfleisches; von A. Stroscher [1]). Versuche des Verf.'s haben ergeben, dass eine Zersetzung des Hackfleisches durch Zusatz von schwefligsauren Salzen nicht aufgehalten wird, sondern dass nur die rothe Farbe erhalten bleibt, wodurch eine bessere Beschaffenheit des Fleisches vorgetäuscht wird. Aus diesem Grunde und wegen der directen Gesundheitsschädlichkeit schwefligsaurer Salze ist Verf. für ein Verbot dieser Conservirungsmittel.

Ueber die Einwirkung von Natriumsulfit auf den Fleischfarbstoff sprach Janke [2]) auf der Versammlung deutscher Naturforscher und Aerzte. Er kommt zu dem Ergebniss, dass Natriumsulfit zweifelsohne als Gift anzusehen sei, und dass hiermit versetztes Fleisch trotz seiner frischen Farbe sehr wohl verdächtig oder schädlich sein könne, endlich sei dem Natriumsulfit jede Eigenschaft als Konservirungsmittel abzusprechen. Wenn auch der Fäulnissgeruch durch das Sulfit etwas unterdrückt werde, so sei doch eine Hemmung des Wachsthums der Bacterien- und Schimmelpilzflora zu verneinen. Bezüglich der chemischen Einwirkung des Sulfits auf den Farbstoff der Fleischfaser nehme er eine Oxydation an; er stütze sich hierbei auf die Thatsache, dass mit Sulfit versetztes, im Innern missfarbig gewordenes Hackfleisch nach Vertheilung an der Luft wieder hellroth werde.

---

1) Arch. f. Hyg. 1901, 291; Ztschr. f. Unters. d. Nahr.- u. Genussm. 1902, 271. 2) Ztschr. f. angew. Chem. 1900, 1036.

Ueber den Keimgehalt des käuflichen Hackfleisches und den Einfluss der gewöhnlichen Getränke auf den Genuss desselben; von Eugen Mayer[1]). Auf Grund eingehender Versuche kommt Verf. zu dem Schluss, dass die Verwendung von schwefligsauren Salzen zur Conservirung von Hackfleisch durchaus zu verwerfen ist, da das Fleisch durch die schweflige Säure keineswegs conservirt wird sondern nur den Schein der Frische behält.

Bedingt der Zusatz von Präservesalz zum Hackfleisch eine Verfälschung im Sinne des § 10 des Nahrungsmittelgesetzes?; von Gärtner[2]). Verf. ist der Ansicht, dass ein Zusatz von Praeservesalz zum Hackfleisch auf jeden Fall als Verfälschung anzusehen ist, da durch denselben das Fleisch nur scheinbar vor dem Verderben bewahrt wird, und infolgedessen eine Täuschung des Consumenten stattfindet.

Ueber die Zulässigkeit schwefligsaurer Salze in Nahrungsmitteln; von Lebbin und Kallmann[3]). Aus lang andauernden Fütterungsversuchen an Hunden sowie aus einem, von einer Versuchsperson während 6 Tage mit Schabefleisch, welches pro Kilo 1—2 g neutrales Natriumsulfit enthielt, ausgeführten Versuche schliessen die Verff., dass neutrales Natriumsulfit nicht als gesundheitsschädlich anzusehen sei.

Beitrag zur Frage der Fleischconservirung mittels Borsäure-, Borax- und schwefligsauren Natron-Zusätzen. Milchconservirung; von Ludwig Lange[4]). Verf. hat Versuche ausgeführt, um festzustellen, inwieweit durch die Einwirkung von Borsäure, Borax und schwefligsaurem Natrium ein Schutz gegen Fäulniss gegeben werde, und welche Concentrationen dazu nöthig seien. Ausgehend von der Erwägung, dass die Veränderung oder Conservirung der Farbe des Fleisches vor allem in einer Umsetzung bezw. Erhaltung des rothen Blutfarbstoffes begründet ist, wurde zunächst das Verhalten des Blutes nach Zusatz der Conservirungsmittel studirt. Es zeigte sich, dass keines dieser Conservirungsmittel in irgend einer Concentration im stande war, eine wirkliche Conservirung, d. h. Sterilerhaltung des Blutes zu bewirken. Die Versuche mit Hackfleisch ergaben, dass für dieses weder Borsäure noch Borax Conservirungsmittel sind; sie verändern die bei reinem Fleisch eintretende Fäulniss nur in geringem Grade. Eine Borconserve fordert aber immer, auch wenn man keine offenkundige Fäulniss wahrnimmt, zur Vorsicht auf. Ein Einfluss der Borpräparate macht sich, soweit er als ein specifischer angesehen werden kann, nur bei Zusätzen von 3—4 % geltend. Das sind so grosse Mengen, dass niemand die Verantwortung übernehmen wird, solche Zusätze für Fleisch mit Rücksicht auf die toxische Wirkung der Borpräparate zuzulassen. Die mit Natriumsulfit versetzten Proben

---

1) Hyg. Rundsch. 1901, 877; Ztschr f. Unters. d. Nahr.- u. Genussm. 1902, 577. 2) Ztschr. f. Unters. d. Nahr.- u. Genussm. 1901, 241.
3) Ztschr. f. öff. Chem. 1901, 324; Ztschr. f. Unters. d. Nahr.- u. Genussm. 1902, 122. 4) Arch. f. Hyg. XL., 1901, 143.

weisen nach 24 Stunden thatsächlich eine Conservirung der Farben auf. Die mit 2, 3 und 4 ‰ Natriumsulfit versetzten Proben haben vollständig das Aussehen und den Geruch des frischen Fleisches. Bei niedrigeren Concentrationen ist eine geringe Dunklerfärbung, mehr nach Rothbraun zu, zu bemerken. In diesem günstigen Zustande bleiben die Proben jedoch höchstens 2 Tage, dann tritt bei allen unter sichtbarer Gegenwart von Mikroorganismen Zersetzung ein, und zwar verläuft diese von da ab mit einer Schnelligkeit und Intensität, die weit die bei Borsäure- und Boraxproben vorgefundenen Verhältnisse übertrifft. Die Versuche mit Milch ergaben folgendes: Die Spontangerinnung der Milch erfährt durch Borsäurezusatz eine parallel mit der Menge steigende Verzögerung und sistirt von 2 % Zugabe an überhaupt. Bei der Labgerinnung ist die Wirkung eine ganz andere. Das im Lab enthaltene Gerinnungsferment wird durch die Borsäure in Concentrationen bis zu 2 % nicht angegriffen. Die Borsäure kommt im Gegentheile dem Labfermente entgegen, indem sie den Eintritt der Gerinnung beschleunigt Aber auch hier muss mit einem Zusatze von 4 % die Wirkung des Labfermentes gänzlich paralysirt werden. Borax bewirkt infolge der schwach alkalischen Reaction eine geringe Verzögerung der Labgerinnung. Bei Zugabe von 1/8—1 % Natriumsulfit ist keine wesentliche Einwirkung zu bemerken.

Ueber den Borsäuregehalt des amerikanischen Trockenpöckelfleisches. Ed. Polenske[1]) hat im Reichs-Gesundheitsamte 51 Proben amerikanischen Trockenpöckelfleisches auf Conservirungsmittel untersucht. Sämmtliche Proben enthielten Kochsalz, Salpeter, Zucker und Borax. Der Kochsalzgehalt betrug 4,8 - 10,8 %. Vom Salpeter wurden Spuren und bis zu 0,145 % gefunden. Die in den Jahren 1897/98 ausgeführten maassanalytischen Bestimmungen der Borsäure wurden im allgemeinen nach der Methode von Hönig und Spitz ausgeführt. Schon damals wurde erkannt, dass die Aschenauszüge von Fleischwaaren vor der Titration von der Phosphorsäure befreit werden müssen. Die phosphorsäurefreien, zur Titration benutzten Aschenauszüge wurden auf folgende Weise hergestellt: 20 g fein zerhacktes Fleisch einer Durchschnittsprobe werden in einer geräumigen Platinschaale (100 cc Inhalt) mit 1 g wasserfreiem Natriumcarbonat gut durchgeknetet, alsdann bei steigender Hitze getrocknet und vollständig verkohlt. Die mit beissem Wasser ausgezogene Kohle wird dann vollständig verascht und die Asche mit heissem Wasser erschöpft. Das vereinigte, farblose, etwa 150 cc betragende Filtrat wird in einem 300 cc-Kolben mit verdünnter Schwefelsäure bis zur sauren Reaction versetzt. Hierauf werden etwa 0,3 g Eisenchlorid hinzugefügt und durch 10 Minuten langes Kochen am Rückflusskühler die Kohlensäure vollständig aus der Flüssigkeit ausgetrieben. Alsdann wird die Flüssigkeit mit kohlensäurefreier Natronlauge neutralisirt. Wenn der entstandene Niederschlag durch überschüssiges Eisen-

1) Arb. a. d. Kaiserl. Gesundh.-Amt. XVII, 561.

hydroxyd rothbraun gefärbt ist, dann war die zugesetzte Menge Eisenchlorid ausreichend und sämmtliche Phosphorsäure befindet sich als Eisenphosphat im Niederschlage. Ohne Berücksichtigung des zwar voluminösen, aber das Volumen der Flüssigkeit selbst kaum beeinflussenden Niederschlags, wird die erkaltete Flüssigkeit auf 200 cc gebracht, gut durchgeschüttelt und durch ein trockenes Filter gegossen. Das klare, farblose, kohlensäurefreie Filtrat ist frei von Phosphorsäure und Eisen und zur Titration geeignet, wozu je 25 oder 50 cc desselben verwendet werden. Da die Flüssigkeit keine Kohlensäure enthält, kann das Kochen derselben nach der Neutralisation mit Schwefelsäure fortfallen. 1 cc $^{n}/_{10}$ Natronlauge entspricht 0,0062 g kryst. Borsäure, oder 0,00955 kryst. Borax. Von stark borsäurehaltigem Fleisch genügen 10 g. Der Phenolphthaleïn-Umschlag tritt bei Verwendung von sehr verdünnten Laugen nicht scharf auf. Dieser Uebelstand wird auch durch grössere Zusätze von Glycerin oder Alkohol nicht beseitigt. Die bei Anwendung von $^{n}/_{10}$ Natronlauge zuerst beobachte Farbenveränderung ist eine röthlich gelbe Nüance; ein weiterer Zusatz von 1—2 Tropfen Lauge erzeugt eine hellrosa Färbung, die sich auf vermehrten Zusatz von Lauge immer tiefer röthet. Die Titration ist beim Eintritt der Hellrosa-Färbung beendet. Bei einer Anzahl von Analysen nach vorstehendem Verfahren ergaben sich Differenzen zwischen verwendeten und gefundenen Mengen Borax oder Borsäure bis zu $2^{1}/_{2}$ %. In Anbetracht der oft sehr geringen Mengen von Borsäure, welche das Untersuchungsmaterial enthält, erweist sich jedoch die Methode als hinreichend brauchbar.

Ueber die Giftigkeit der Borsäure. Cortonnell Solès[1]) hat in zwei Fällen nach Einführung beträchtlicher Mengen von Borsäure in den Organismus keinerlei Vergiftungserscheinungen wahrgenommen. Ein Mann hatte nach dem Einnehmen von 30 g Borsäure keine anderen Beschwerden als heftige Durchfälle, in einem anderen Falle blieb auf 10 g Borsäure, welche aus Unachtsamkeit genommen wurden, überhaupt jede Wirkung aus.

Zur Ermittlung einer Conservirung des Fleisches durch Formaldehyd wird nach Ed. Baier[2]) das Fleisch gehackt oder geschabt, mit etwa gleichen Theilen kalten Wassers macerirt, filtrirt und das Filtrat mit soviel einer mit Brom gesättigten Kaliumbromidlösung versetzt, bis alle Eiweiss- und Farbstoffe gefällt sind. Ist dies der Fall, so besitzt die Flüssigkeit eine schwach gelbliche Färbung infolge des Bromüberschusses. Man filtrirt nun klar ab und vermischt 2 cc des Filtrates mit 2 Tropfen einer wässrigen 1%igen Resorcinlösung, worauf das Gemisch mit dem gleichen Volumen conc. Schwefelsäure (spec. Gew. 1,84) überschichtet wird. An der Berührungstelle der Flüssigkeiten erscheint ein starker weisser Nebel, in der Mitte eine karmoisinrothe, unten eine orangegelbe Färbung. Bei grösseren Verdünnungen machen sich Nebenfärbungen bemerkbar und die Reaction tritt langsamer dabei auf. Es lässt

1) Bull. gén. de Thérap. 1901, S. 478.
2) Ztsch. f. Fleisch- u. Milchhyg. 11, 70—73; d. Chem. Centralblatt.

sich auf diese Weise noch Formaldehyd in einer Verdünnung von 1:25000 nachweisen.

Ein Conservirungsmittel für Fleisch; von N. C. R. A. van der Pleijm[1]). Verf. erhielt ein Conservirungsmittel für Fleisch zur Untersuchung. Es war in einer Flasche mit Schraubenverschluss verpackt und trug das Etikett: Sels de Paris — Thyme rouge. Die röthliche Masse hatte die Form von Bittersalz oder einer derartigen Salzmasse und starken Thymolgeruch. Die chemische Untersuchung ergab Zinksulfat mit einem röthlichen Farbstoff und etwa 1 % Thymol.

Pfefferine-Pöckel und Pfefferine-Würze, zwei Gewürzsurrogate für Selchwaaren bestehen nach Mansfeld[2]) aus I : 43 % Kochsalz und 47 % Salpeter, aromatisirt mit Macis- und Nelkenöl, II : 11,7 % Kochsalz, Paprika, weissem Pfeffer und Muskat.

Untersuchungen über das sogenannte Grauwerden der Schlackwurst; von G. Fr. Meyer[3]).

Der Nachweis von Stärke enthaltenden Zusätzen zu Leberwürsten. Hefelmann[4]) hebt besonders hervor, dass alle bis jetzt in der Litteratur bekannten Verfahren zur quantitativen Trennung von Glycogen und Stärke, welche chemisch eine grosse Aehnlichkeit mit einander haben, absolut sichere Werthe nicht ergeben. Die für Stärke ermittelten Befunde sind stets zu hoch, wenn Glykogen mit der Stärke zusammen vorhanden ist. Naturgemäss ist demnach auch eine sichere Bestimmung eines Zusatzes von Mehl, Semmel, Brot, Gries, Graupen und dergl. zu Leberwürsten zur Zeit nicht möglich, zumal der Glycogengehalt der Leber unserer Schlachtthiere verschieden hoch ist; der mittlere Durchschnitt beträgt gegen 10 %. Es muss daher, je reicher eine Leberwurst an Leber, dem ihren Werth bedingenden Factor ist, eine qantitative Stärkebestimmung um so höhere, d. h. falsche Werthe ergeben. Jedenfalls wird man von dem gewichtsanalytisch ermittelten Gehalt des Stärkezusatzes in Leberwürsten einen gewissen Procentsatz Stärke, den man zweckmässig nicht zu niedrig anschlagen darf, abziehen müssen. Ist die Leberwurst gewürzt, so muss ausserdem die Gewürzstärke berücksichtigt werden. Der mikroskopische Nachweis einer fremden, nicht den Gewürzen angehörenden Stärke berechtigt daher allein zu dem sicheren Schluss eines Mehlzusatzes zu Leberwürsten.

Beitrag zur Untersuchung von Wurst; von J. C. Leusden[5]). Verf. hatte Mettwurst, welche beim Kochen in Erbsensuppe auseinander geplatzt war, zu untersuchen und vermuthete als Ursache des Platzens einen Zusatz von Mehl. Die Anweisung, frische Schnitte der Mettwurst mit wässeriger Lösung von Jod in Jodkalium zu befeuchten, um blaue Punkte, oder bei grober Ver-

1) Neederl. Tijdschr. voor Pharm., Chemie en Toxicol. December 1901.
2) Ztschr d. allg. österr. Apoth.-Ver. 1900, 921.
3) Chem. Ztg. 1900, 3; Ztschr. f. Unters. d. Nahr.- u. Genussm. 1901, 175. 4) Ztschr. f. öffentl. Chem. 1901, 43.
5) Nederl. Tijdschr. voor Pharm. en Toxicol. Mai 1901.

fälschung das Entstehen blauer Felder zu beobachten, liess im Stich. Die mikroskopische Untersuchung zeigte deutlich Stärkemehlkörner von der Form der Kartoffelstärke; diese gaben erst nach der Entfettung der Wurst mittelst Aether die Jod-Reaction. Ferner besass die Wurst einen grossen Wasser- und Fettgehalt. Eine Erklärung für den aussergewöhnlichen Wassergehalt und das Durchtränktwerden der Stärkekörner findet man in dem Fabrikationsverfahren. Die mit Kartoffelstärke verfälschte Wurst wird nämlich in einem dichten Rauch nahe beim Feuer aufgehängt; sie bekommt dadurch in kurzer Zeit einen starken Rauchgeschmack und verliert wenig Wasser. Bei der hohen Temperatur schmilzt das zugesetzte Fett und durchtränkt und umhüllt die Stärkekörner, so dass die Jod-Reaction ausbleibt. Auch fand Verf. geräucherte Mettwurst mit einem Pulver von Theerfarbstoff aufgefärbt, welches, wahrscheinlich mit dem fein gepulverten Pfeffer vermischt, dem gehackten Fleisch zugesetzt war. Beim Braten der Wurst wurde das austretende Fett rasch gefärbt. Die Farbe war in Spiritus und Amylalkohol löslich und gab die Fuchsin-Reaction.

Ueber das Verhalten von Borsäure, schwefliger Säure und künstlichen Farbstoffen in Dauerwurst. Unter Aufsicht von Ed. Polenske[1]) wurden in einem Fleischgeschäft mit dem in der üblichen Weise zubereiteten Cervelatwurstgut Würste mit Zusätzen von Borsäure, Natriumsulfit, Brillant-Berolina (Ponceau G) und Roseline (Karmin) hergestellt, geräuchert und 2 Jahre aufbewahrt. Borsäure übte so gut wie keinen Einfluss auf die natürliche Färbung der Wurst aus. Das Natriumsulfit, anfangs ohne Einfluss, wirkte in der etwa 6—15 Monate alten Waare einem künstlichen Farbstoffe so ähnlich, dass diese Wurst der künstlichen Färbung stark verdächtig bezeichnet werden musste. Der später bleibende rothe Rand gereichte dieser Wurst nicht zum Vortheil. Der Theerfarbstoff „Brillant Berolina", der die Wurst anfangs sehr stark färbte, blasste beim Lagern der Würste ab. Die Farbe dieser Wurst war im Alter derjenigen der mit Karmin gefärbten Waare ähnlich. Ganz entgegengesetzt dem vorigen Farbstoff verhielt sich das Karmin. In den ersten Monaten kaum wahrnehmbar, kam dieser Farbstoff bei zunehmendem Alter der Waare immer mehr zur Geltung. Reste der schwefligen Säure waren noch nach 2 Jahren in der Wurst nachweisbar. Ebenso waren die beiden Farbstoffe auf chemischem Wege nach dieser Zeit leicht zu finden. Es wurden hierbei in Anwendung gebracht: Die von H. Bremer modificirte Methode von Klinger-Bujard; das Verfahren von E. Späth: eine Combination beider Methoden. Bei der combinirten Methode, die sich als sehr zweckmässig erwies, wurde zur Extraction des Farbstoffs eine Flüssigkeit benutzt, die aus 5 g Natriumsalicylat, 50 cc Wasser und 50 cc Glycerin bestand.

Zum Nachweis künstlicher Färbung in Würsten durch Natrium-

1) Arb. a. d. Kaiserl. Gesundh. Amt. XVII, 568.

salicylat empfiehlt Ed. Spaeth[1]) folgendes einfache Verfahren: Die Wurst wird zerkleinert, bei 100° C. erwärmt, damit das Fett möglichst ausschmilzt, welches sodann zum grössten Theil durch Abgiessen und später völlig durch Extraction im Soxhlet'schen Apparat mit leicht siedendem Petroläther entfernt wird. Die entfettete Wurstmasse wird dann mit 5%iger Natriumsalicylatlösung ausgezogen, zu welchem Zwecke einstündiges Erhitzen im Wasserbade vollständig genügt. Die bei Anwesenheit von Farbstoffen schön gefärbte Lösung giesst man ab, zieht den Rückstand noch einmal mit etwas Natriumsalicylatlösung aus und erhitzt schliesslich die Farbstofflösung im Becherglas mit etwas fettfreier Wolle zur Fixirung des Farbstoffes, nachdem man die Lösung mit etwas Schwefelsäure angesäuert hat. Eine Entfernung der Salicylsäure durch Aether, Chloroform u. s. w. ist nicht nöthig, da dieselbe beim Erhitzen gelöst bleibt und bei der Fixirung des Farbstoffes auf Wolle nicht stört. Die gefärbte Wolle dient als Beweismittel für das Vorhandensein eines künstlichen Farbstoffes.

Nachweis von Wurstfärbung; von A. Reinsch[2]). Als sehr geeignetes Mittel zur Extraction von Theerfarbstoffen aus Wurst empfiehlt Verf. das Erwärmen auf dem Wasserbade einer 5%igen Natriumsalicylatlösung, welche sich dabei schön roth färbt. Um den Farbstoff auf Wolle zu fixiren, säuert man den Auszug nach dem Eindampfen auf die Hälfte des Volumens mit Salzsäure an, entfernt die Salicylsäure durch zweimaliges Ausschütteln mit Aether und erwärmt die schwach saure Flüssigkeit mit einem Wollfaden, welcher den Farbstoff leicht aufnimmt.

Zum Nachweis künstlicher Färbung der Wurst empfiehlt A. Reinsch[3]) auch folgendes Verfahren: 30 bis 50 g der zerkleinerten Wurst werden mit etwa 150 cc Wasser 2—3 Stunden auf dem Wasserbade erhitzt. Nach der Abkühlung entfernt man das Fett von der Oberfläche. Das auch bei Anwesenheit von Theerfarbstoffen garnicht oder doch sehr schwach gefärbte Wasser, welches einen erheblichen Antheil der Extractivstoffe enthält wird abgegossen, die Wurstmasse 2—3 mal mit kaltem Wasser abgespült und dann mit 100 cc 5%iger Natriumsalicylatlösung wieder 1 bis 2 Stunden auf dem Wasserbade erhitzt. Hierauf wird der gefärbte Auszug filtrirt, in 2 bis 3 cc hoher Schicht in ein etwa 12 cc hohes Becherglas gebracht und in die Lösung ein langer 3 bis 4 cm breiter Filtrirpapierstreifen der am Rande scharf umgeknickt wird, hineingehängt. Nach 6 bis 12 Stunden ist der Farbstoff in genügender Menge auf dem Papierstreifen fixirt. Alle Theerfarben und auch Karmin lassen sich auf diese Weise erkennen.

Rosalit ist nach P. Soltsien[4]) die Bezeichnung für eine

---

1) Ztschr. f. Unters. d. Nahr.- u. Genussm. 1901, 1020.
2) Jahresber. d. chem Unters. Amtes Altona 1899/1900.
3) Jahresber. d. chem. Unters. Amtes Altona 1900/1901; Ztschr. f. Unters. d. Nahr.- u. Genussm. 1902, 581. 4) Apoth. Ztg. 1901, 546.

flüssige Farbe, von welcher 10 g zum Färben von 1 Centner Wurstfleisch verwendet werden sollen. Die Farbe besteht aus einer ammoniakalischen Lösung von Carmin mit Safranextract. Nach dem Abdampfen giebt sie an Alkohol 2,01 % Safranextract ab, während 14,2 % Carmin, resp. carminsaures Ammonium, zurückbleiben. Der Gehalt an Mineralstoffen beträgt 1,058 %; die Asche ist frei von Borsäure. — Von Salicylsäure ist die Farbe frei.

Sanguis, „trockene, conservirende Wurströthe", heisst ein Präparat, von dem etwa 5 g mit dem zu 1 Centner Wurstfleisch nöthigen Salze vermischt und dem Fleische vor dem Feinwiegen zugefügt werden sollen. Es besteht nach P. Soltsien [1]) aus einem Gemische von Borsäure mit einem mit dunkelrother Farbe in Wasser, nur unvollkommen in Alkohol löslichen Theerfarbstoffe, welcher in concentrirter Schwefelsäure mit unveränderter Farbe löslich ist und auch durch Alkalien nicht verändert wird. Durch Schwefelsäure und Zink wird er entfärbt. Mit Kalisalpeter geschmolzen, giebt er eine natron- und schwefelsäurehaltige Schmelze. — Das Verhalten des Farbstoffes weist darauf hin, dass derselbe das Natriumsalz einer Sulfosäure, und zwar wahrscheinlich eine Combination einer Naphtholdisulfosäure mit einer Azoverbindung, ein sog. Ponceau ist.

Nährpräparate.

Ernährung, Nahrungsmittel, Nährpräparate; von Heinrich Zellner [2]).

Ueber Nähreiweisspräparate; von Laves [3]).

Zur Verwendbarkeit von Pflanzeneiweiss als Nährmittel; von E Roos [4]).

Ueber eine Aenderung der Methode der künstlichen Verdauung eiweisshaltiger Nahrungsmittel; von Georg Berju [5]). Die Werthschätzung der künstlichen Verdauung für die Beurtheilung von Nahrungsmitteln ist in dem Maasse gesunken, wie der Stoffwechselversuch am Menschen und Thiere an Bedeutung zugenommen hat. Dennoch ist für die Praxis der künstliche Verdauungsversuch schwer zu entbehren, besonders, wenn es sich darum handelt, sich über die Verdaulichkeit einer grösseren Anzahl verschiedener Nahrungsmittel in kurzer Zeit wenigstens annähernd zu orientiren. Nach der üblichen Methode der künstlichen Verdauung werden die zu untersuchenden Substanzen mit der Verdauungsflüssigkeit bei 37 bis 39° zweimal 24 Stunden digerirt. Bedient man sich hierzu des Thermostaten, so begegnet man dem Uebelstand, dass dieser sich nach jedesmaligem Umrühren bedeutend abkühlt, oder dass weniger umgerührt wird und so ein für die Verdauung physiologisch wesentlicher Moment weniger zur Geltung kommt, das ununterbrochene Durchmischen des Magensaftes mit den zu verdauenden Substanzen. Ferner vermag der Stoffwechselversuch am Lebenden, sowie bis zu einer gewissen Annäherung auch der künstliche Verdauungsversuch in der üblichen Form nur über das End-

1) Apoth. Ztg. 1901, 545.
2) Vortrag, gehalten auf der 73. Versammlung deutsch. Naturf. u. Aerzte in Hamburg: Apoth. Ztg. 1901, 741, 752.
3) Habilitationsvortrag; Pharm. Centralh. 1901, 82.
4) Deutsch. Med. Wchschr. 1901, 246; Ztschr. f. Unters. d. Nahr- u. Genussm. 1902, 583. 5) Dtsch. Med. Ztg. 1901, S. 567.

resultat der Verdauungsthätigkeit bestimmten Nahrungsmitteln gegenüber über den schliesslichen Grad der Assimilation Aufschluss zu geben. Ueber die Dauer des Verdauungsactes, über den Grad des Widerstandes, welchen die peptischen Flüssigkeiten innerhalb der einzelnen Verdauungsphasen zu überwinden haben, vermögen uns beide Methoden auch nicht nur annähernd zu orientiren. Verf. hat versucht festzustellen, ob durch Aenderung des üblichen Verfahrens der künstlichen Verdauung auch ein Einblick in die Dauer der Magenverdauung bei vergleichenden Versuchen gewonnen werden kann. Er unterwarf zunächst von Plasmon (Milchpräparat), Tropon (vorzugsweise Fleischmehl), Roborat (vegetabilisches Präparat) und trockenem Blutfibrin (Vergleichsobject) soviel als je 1 g Eiweiss entsprach, der künstlichen Verdauung nach Kühn. Nach 2 Tagen waren bei 38—38,5° von dem Eiweiss verdaut worden im Tropon 89,08 %, Plasmon 93,69 %, Roborat 97,92 %, Blutfibrin 99,81 %. Ferner wurden von jedem Präparat die gleichen Mengen mit derselben Pepsinlösung, die aber nur 1/2 % HCl enthielt und auf die Versuchstemperatur erwärmt war, in einem grossen Wasserbade, das mit Leichtigkeit bei der Temperatur von 38—38,50° constant erhalten werden konnte, in Bechergläsern unterworfen. Umgerührt wurde in der ersten Stunde alle 5 Minuten, später alle 10 Minuten. Aus der Stickstoffbestimmung des unverdauten Antheiles der untersuchten Substanzen wurden folgende Ergebnisse für die verdauten Antheile an Eiweiss ermittelt.

Im	Tropon	Plasmon	Roborat	Blutfibrin
nach 1 Stunde	8,12 %	67,06 %	99,17 %	90,86 %
„ 2 „	22,93 „	75,00 „	99,57 „	95,52 „
„ 3 „	29,95 „	84,66 „	—	99,31 „
„ 4 „	46,08 „	91,02 „	—	—
„ 5 „	51,61 „	92,47 „	—	—
„ 6 „	55,80 „	92,37 „	99,62 „	—

Die nach zweitägiger Einwirkung der Pepsinlösung verdauten Eiweissmengen in den einzelnen Präparaten zeigen nur so geringe Unterschiede, dass Schlussfolgerungen über die relative Pepsinverdaulichkeit derselben nicht gut gezogen werden können. Auffallend verschieden sind hingegen die Unterschiede bei der zweiten Versuchsreihe. Verf. glaubt, dass wenn auch die Einwirkung künstlichen Magensaftes auf ein einzelnes Object für sich allein betrachtet die differentielle Beurtheilung nicht gerade wesentlich zu beeinflussen braucht, vergleichende Beobachtungen verschiedener Substanzen unter gleichen Bedingungen unser Urtheil immerhin vervollständigen können.

Ueber Tropon und Plasmon; von Johannes Müller[1]. Verf. hat unter gleichen Bedingungen am gleichen Thiere Ausnutzungsversuche mit Tropon und Plasmon angestellt. Die Ausnutzung des Tropons ergab sich zu 82,7 %, die des Plasmons zu 92,3 %. Es ist damit die Ueberlegenheit des Plasmons bewiesen. Volkswirthschaftlich bleibt der Werth des Tropons natürlich bestehen, insbesondere, wenn es gelingt, den Preis dieses Präparates

1) Münch. med. Wochschr. 1900, S. 1769.

herabzusetzen. Denn die Verwerthung von Eiweissmaterial, das sonst für die Ernährung verloren ginge, ist und bleibt ein Fortschritt. Dazu kommt, dass die Menge des zu producirenden Tropons eine viel weniger beschränkte sein dürfte, als die des Plasmons. Es wird also die Entscheidung zwischen beiden Präparaten in Bezug auf die Ernährung von Massen wesentlich davon abhängen, welches von beiden in der Berücksichtigung seines physiologischen Werthes sich am billigsten herstellen lässt. Therapeutisch verdient jedenfalls das Plasmon den Vorzug.

Beitrag zur Frage der Resorption und Assimilation des Plasmons im Vergleich zum Tropon, Soson und zur Nutrose; von R. O. Neumann[1]). Wie eine ganze Reihe von Forschern und auch Verf. nachweisen, wird das Plasmon so gut wie Fleisch ausgenützt. Nichts destoweniger weist die Stickstoffbilanz bei den Versuchen ein Minus auf, welches durch eine vermehrte Stickstoffausscheidung im Harne bedingt wird. Diese Thatsache bestätigen fast alle Arbeiten, die über diesen Gegenstand erschienen sind. Sie liesse sich am besten wohl so erklären, dass man im Plasmon resp. im Kaseïn Stickstoffgruppen annimmt, die im Organismus nicht wie die Stickstoffgruppen das Fleischeiweiss verwendet werden. Verf. zeigt weiter, dass in reinen oder fast reinen Fleischeiweisspräparaten, wie Tropon und Soson, im Harne keine Mehrausscheidung von Stickstoff stattfindet, dagegen ist die Resorption eine schlechtere, es findet eine Mehrausscheidung von Stickstoff im Kothe statt. Ob dieses auf einem ungenügenden Aufschluss des Fleischpulvers im Magen oder Darm beruht oder in einer durch das Mittel bedingten grösseren Abscheidung von Darmsäften, die eine vermehrte Stickstoffausfuhr bedingen, steht noch nicht fest. Verf. kommt zu dem Schlusse, dass sowohl die Eiweisspräparate aus Fleisch, als auch die aus Milch oder Vegetabilien dem Fleische nichts voraushaben, weder die Resorption noch die Assimilation, noch die Billigkeit bezw. Schmackhaftigkeit; im Gegentheil, meist stehen sie in der einen oder anderen Richtung dem Fleisch nach. Verf. kann sich nicht der Ansicht anschliessen, dass die Präparate zu einem Volksnahrungsmittel werden würden. Es steht natürlich nichts im Wege, die Präparate als eine werthvolle Bereicherung der Ernährungstherapie anzuerkennen. Dass sie eine grosse Errungenschaft bei der Krankenernährung bedeuten, und dass ihnen unter Umständen für Verproviantirung von Schiffs- und Feldausrüstungen oder bei Sport und Reise erhebliche Bedeutung zugemessen wird, ist anerkannte Thatsache. Immerhin dürften diese Pulver als eine Art Medicament angesehen werden.

Ueber Roborin; von G. Kassner[2]). Das Roborin wird aus frischem Blut von den Deutschen Roborin-Werken in Berlin gewonnen. Es kommt als feinkörniges Pulver oder in Gestalt von Tabletten von schwarzbrauner Farbe in den Handel und besteht vorwiegend aus Haemoglobin oder aus Umwandlungsproducten desselben. Das Ergebniss der Untersuchung des Roborins ist folgendes: Das Roborin enthält 0,38—0,49 % Eisenoxyd in organischer Bindung, von dem der bei weitem grösste Theil durch die Verdauungssäfte gelöst wird; 10,0—13,7 % Rohasche bezw. 7,26 bis 8,35 % Reinasche von welcher etwa die Hälfte aus Kalk (CaO) besteht, daneben finden sich ausser Eisen Phosphorsäure (etwa 2,5 %) Sulfate und Chloride bezw. Oxyde des Kaliums, Natriums und Magnesiums; (unter Reinasche versteht Verf. die Menge der Asche, welche nach Abzug der Kohlensäure, der Kieselsäure bezw. Sand und der Kohle, die besonders in derselben zu bestimmen

1) Arch. f. Hyg. 1901, XXXXI, S. 1.
2) Ztschr. f. Unters. d. Nahr.- u. Genussm. 1901, 585.

sind, übrig bleibt). Ferner enthält das Roborin 76,9—82,5% Gesammtstickstoffsubstanz, von welcher 98—99% verdaulich sind, sie besteht vorwiegend aus Proteïn; der Betrag an nichteiweissartiger Stickstoffsubstanz ist nur gering.

Ueber die Bedeutung reinen Pflanzeneiweisses für die Ernährung (Roborat); von A. Loewy und M. Pickardt[1]). Die Frage nach dem Maasse der Verwendbarkeit des pflanzlichen Eiweisses im thierischen Haushalt muss noch als eine offene bezeichnet werden; eine Durchsicht der Litteratur der letzten Jahre ergiebt, dass die Meinungen darüber noch getheilt sind, ob es dem thierischen vollkommen an die Seite zu setzen oder ob sein Nährwerth ein geringerer ist. Im allgemeinen scheint die Ansicht noch weit verbreitet zu sein, dass vegetabilisches Eiweiss principiell dem animalen nachstehe. Verff. haben bei Gelegenheit von Untersuchungen über das Roborat, eines angeblich vegetabilischen Eiweisspräparates, Veranlassung genommen, durch einen Stoffwechselversuch die bestehenden Zweifel beheben zu helfen. Das Roborat stellt ein gelbweisses, staubfeines, geruch- und fast geschmackloses (nach Laves schmeckt es brotartig) Pulver dar, das in kaltem Wasser wenig löslich ist, dessen Löslichkeit mit steigender Temperatur zunimmt, das in Wasser leicht quillt, und, mit wenig Wasser verrührt, einen geschmacklosen oder entfernt an Haferbrei erinnernden Brei bildet. Es wird aus seiner Lösung durch Hitze nicht ausgefällt, auch nicht auf Salpetersäurezusatz, dagegen fällen es u. a. Salpetersäure in der Kälte, Essigsäure und Ferrocyankalium, Neutralsalze, Metaphosphorsäure und die Salze der Schwermetalle. Zusatz geringer Säure- (Salzsäure, Ameisensäure) wie Alkalimengen (Natriumhydroxyd, Ammoniak) erhöhen die Löslichkeit. Es giebt die Xanthoproteïnreaction, die Millonsche und die Biuretreaction. Nach den Analysen der Verff. enthält es: Stickstoff 13,27% = 83% Eiweisssubstanz, Wasser 11,9%, ätherlösliche Stoffe 2,91%, Asche 1,25% und etwa 1% Rest, der zum Theil aus Stärke besteht. Eine Bestimmung des Gesammtphosphors nach A. Neumann ergab 0,65%. Im Aetherextract fanden sich 0,02% auf Lecithin zu beziehender organischer Phosphor. Die Trockensubstanz enthält mithin 94,2% stickstoffhaltige Substanzen. Ein Stoffwechselversuch ergab, dass das Roborat zu 95,43% ausgenutzt wird, ein Werth, der der mittleren Ausnutzung des Fleisches gleichkommt. Dieses Ergebniss befestigt die Anschauung, dass rein dargestelltes vegetabilisches Eiweiss genau so vom Organismus ausgenutzt wird, wie das thierische. Ist im einzelnen Falle die Ausnutzung eine schlechtere, so liegt die Schuld an den Darstellungsmethoden, wie ja auch thierisches Eiweiss durch fehlerhafte Herstellung schlecht ausnutzbar gemacht werden kann. Das Roborat ersetzt das animalische Nahrungseiweiss, wenn es in äquivalenten Mengen gereicht wird. Ueber die Verwendungsart des Präparates bemerken die Verff., das es, zuvor mit etwas Wasser angerührt, zu Milch, Cacao, Suppen und

---

1) Deutsch. med. Wochenschr. 1900, S. 821.

Gemüsen hinzugefügt werden kann, weniger empfiehlt es sich zu Bouillon.

Ueber Roborat; von Heinr. Zellner[1]).

Plantose. Ein neues Pflanzeneiweiss, welches sich als Nährmittel gut eignet, hat Roos[2]) aus dem Presskuchen des Rapssamens durch Lösen desselben mit Wasser und durch Coagulation mittelst Erwärmen aus diesen Lösungen gewonnen. Das Präparat ist ein hellgelbes, in Wasser unlösliches Pulver, dessen Stickstoffgehalt 12 bis 13% beträgt. Nach angestellten Versuchen kommt die Ausnützung der Plantose durch den Organismus der des Fleisches gleich.

Das japanische Nori ist ein aus Meeresalgen hergestelltes, zum Genusse bestimmtes Product. Es sind papierähnliche, dünne, grüne Blätter, in Wasser unlöslich und fast geschmacklos. Nach den Untersuchungen von Oshima und Tollens[3]) enthält es Pentosane und Methylpentosane, schleimsäuregebende (Galactose) und zuckersäuregebende Kohlenhydrate (namentlich Glykose). Die Prüfung auf Fructose und andere Ketosen fiel ebenfalls positiv aus. Die Hydrolyse ergab i-Galactose und d-Mannose; wahrscheinlich ist auch etwas Fucose entstanden. Ausserdem mögen noch Pentosen und Glykosen verschiedener Art vorhanden gewesen sein.

Zur Gewinnung von Eiweissstoffen aus den Rückständen der Oelfabrikation. Zur Gewinnung von Eiweissstoffen lassen sich nach einem neueren Patente auch die Rückstände der Oelfabrikation benützen. Dieselben werden mit Natriumbisulfit ausgelaugt und aus der dadurch erhaltenen Eiweisslösung das Eiweiss mittelst Zusatz einer Säure ausgefällt. Man nimmt z. B. 100 g Sonnenblumenkuchenmehl, giebt 1 Liter 4 bis 5%iger Natriumbisulfitlösung hinzu und lässt es unter häufigem Umschütteln bei Sommertemperatur ein bis zwei Tage stehen. Nun filtrirt man ab und setzt zu dem Filtrat, welches über 11% Eiweiss von dem Gewichte des in Arbeit genommenen Kuchenmehls enthält, Säure, z. B. Salzsäure vom spec. Gewicht 1,07 hinzu, wodurch das Eiweiss als weisser flockiger Niederschlag ausfällt. Dieses Eiweiss wird mit Wasser gewaschen, bis das ablaufende Wasser nicht mehr reagirt und dann bei niedriger Temperatur im Vacuum getrocknet. Der Gehalt des so gewonnenen Eiweisses, welches in den gewöhnlichen Lösungsmitteln unlöslich ist, beträgt durchschnittlich 15 bis 15,2% Stickstoff, was 93 bis 95% Eiweiss entspricht. Es bildet gemahlen und gebeutelt ein schwach gelbliches Pulver. Das zurückbleibende Sonnenblumenmehl wird getrocknet und ist ein vorzügliches Futtermittel[4]).

Verarbeitung von Kleber durch Behandlung mit Wasserdampf. Um den hohen Stickstoffgehalt des bei der Stärkefabrikation abfallenden Klebers für Nahrungszwecke mehr als bisher nutzbar zu machen und den Kleber in eine durch Auswaschen von der noch beigemengten Stärke zu befreiende, leicht zu pulverisirende und für Ernährungszwecke sehr geeignete Form überzuführen, erhitzt man ihn in einen Autoclaven auf tellerartigen durchlochten Einsätzen in dünnen, etwa 5—10 cm dicken Schichten ungefähr eine Stunde unter 1 At. Ueberdruck und bläst dann den Dampf ab. Die dabei eintretende Druckverminderung treibt die erhaltene schwammige, poröse Masse auf, so dass ihr Volumen etwa um ein Drittel vergrössert wird. Die porösen Kuchen lassen sich zerkleinern und durch mehrmaliges Waschen leicht von der noch beigemischten Stärke befreien. Man trocknet dann die Masse 12—24 Stunden

1) Pharm. Ztg. 1901, 501. 2) Deutsch. Med. Woch. 1901, No. 16.
3) Chem. Ztg. 1901, Rep. 200. 4) d. Pharm. Centralh. 1901, 143.

bei 30—40° und vermahlt sie schliesslich zu feinem Pulver. Das gewonnene Klebermehl soll mindestens 90% Eiweiss enthalten. D. R.-P. 119144, Dr. L. Wernghöffer,[1]) Berlin.

Neue Methode der Fleischextractgewinnung. Um aus Fleisch und auch anderen Stoffen eine concentrirte Brühe mit möglichst wenig Extractionsflüssigkeit zu gewinnen, wendet die Actien-Maschinenfabrik vorm. Venuleth & Ellenberger in Darmstadt folgendes Verfahren an. Die zu extrahirende Substanz wird in entsprechender Zerkleinerung in gleichmässig dünner Schicht zwischen zwei endlose Bänder gebracht, welche sich beide in derselben Richtung im Zickzack nach oben bewegen, wobei sie durch rechts und links über einander angeordnete Presswalzenpaare geführt werden. Das Extractionsmittel läuft oberhalb der letzten Zickzackschicht, auf die ganze Breite des Bandes vertheilt, in gleichem Verhältniss wie das unten eintretende Extractionsgut zu. Zwischen den Presswalzen wird die Extractionsflüssigkeit continuirlich abgepresst und fliesst in eine unterhalb der Walzen angebrachte Tasche, welche durch eine bis nahe an den Boden reichende Querwand in zwei Abtheilungen getheilt ist, von welchen die eine mit einem Ablauf für die Brühe versehen ist. Aus dieser Scheidevorrichtung gelangt die Flüssigkeit auf die nächste untere Schicht des Zickzackganges usw., so dass endlich unten die Extractionsbrühe ausläuft, während oben das vollkommen ausgelaugte Material austritt[2]).

Herstellung eines hellfarbige Fleischbrühe liefernden Fleischextractes. Die von dem gerinnbaren Eiweiss befreite Fleischbrühe wird zwecks Ausfällung von Eisenphosphat vorübergehend alkalisch gemacht, filtrirt und alsdann wieder auf die ursprüngliche Acidität gebracht. D. R. P. 122459. Dr. Lebbin, Berlin[3]).

Der Nährwerth des Fleischextractes; von J. Frentzel und Nasujiro Toriyama[4]). Nachdem Rubner dem Fleischextract jeden Werth für die Ernährung abgesprochen hat, stellten die Verff. nun Versuche an, und zwar verglichen sie nicht die Vorgänge im Hunger und bei Fleischextractzufuhr, sondern ernährten das Versuchsthier mit beinahe eiweissfreier Kost, wobei sie dann dieser unverändert bleibenden Grundkost während einer Reihe von Tagen sogar noch mehr Fleischextract zufügen konnten, als Rubner. Auf Grund der Untersuchungsergebnisse gelangen die Verff. zu dem Schlusse, dass die eiweissfreien Extractivstoffe des Fleisches zu einem recht erheblichen Theile — etwa zu $^2/_3$ ihrer Menge am Stoffwechsel theilnehmen, d. h. dem Körper Energie liefern.

Darstellung eines Bluteiweisspräparates Das Blut wird zunächst mittels stark verdünnter Säuren oder sauer reagirender Salze und darauf mit verdünnten Alkalien behandelt. Man braucht in diesem Falle, um ein resorbirbares, leicht lösliches und sämmtliche werthvollen Stoffe des Blutes (ausser Fibrin) enthaltendes Bluteiweisspräparat zu erhalten, nur etwa den fünften Theil des sonst erforderlichen Alkalis. Beispielsweise werden 10 Liter defibrinirtes Blut mit 350 cc einer 20%igen Weinsäurelösung 24 Stunden lang digerirt, wobei das Blut eine schwarzrothe Farbe annimmt. Nach etwa 36 Stunden setzt man zu diesen 10 Litern 1 Liter einer 10%igen Ammoniaklösung und erhitzt dieses Gemisch in einem Wasserbade vorsichtig auf 40 bis 50°, worauf eine vollständige Lösung aller Stoffe zu einer klaren, rothen Flüssigkeit eintritt. Zu dieser klaren Lösung setzt man 1 Liter einer 40%igen Salzsäure und rührt fleissig um, wobei die Eiweissstoffe vollständig ausfallen. Der entstandene Brei wird centrifugirt, in Pressen von der Lauge befreit und etwa 6 Stunden einer Temperatur von 90° ausgesetzt, um den Rest des entstandenen Ammoniumchlorids zu verflüchtigen. D. R. P. 118289, M. Dahmen, Köln a. Rh.[5]).

---

1) Chem. Ztg. 1901, 335. 2) Pharm. Ztg. 1901, 574.
3) Chem. Ztg. 1901, 650. 4) Arch. Physiol. 1901, 499; durch Chem. Ztg. 1901, Rep. 357.
5) Chem. Ztg. 1901, 251.

Sitogen; von Adolf Beythien[1]). Unter dem Namen Sitogen wird seit kurzer Zeit ein sogenanntes Pflanzenfleischextract in den Handel gebracht, das mit einer dem Fleischextract in Farbe und Consistenz ähnlichen äusseren Beschaffenheit angenehmen Braten-Geruch und -Geschmack verbindet und als Ersatz für Liebigs Fleischextract angepriesen wird. Die Untersuchung des Präparats ergab die Abwesenheit von Fleischbestandtheilen. Die organische Substanz des Sitogens bestand wesentlich aus Stickstoffsubstanzen, und zwar bei der nahezu völligen Abwesenheit von coagulirbarem Albumin, neben geringeren Mengen Albumosen vorwiegend aus Peptonen bezw. Pflanzenbasen. Die quantitative Untersuchung ergab folgende Werthe: Wasser 29,02 %, in Wasser Unlösliches 0,38 %, Mineralstoffe 21,25 %, Phosphorsäure 5,56 %, Chlor 5,19 %, Gesammtstickstoff 7,01 % (davon mit Magnesia abtrennbar 0,43 % = 0,52 % Ammoniak), in der Zinksulfatfällung 1,38 % = 8,63 % Albumosen, in der Phosphorwolframsäurefällung 5,15 % = 32,19 % Pepton und Pflanzenbasen), Gesammtsäure (Milchsäure) 3,38 %, flüchtige Säure (als Essigsäure) 0,16 %, Aetherextract 0,74 %.

Sitogen, ein Pflanzenfleischextract; von F. Filsinger[2]). Das Pflanzenfleischextract Sitogen, welches von der Sitogen-Extract-Compagnie zu Löbau i. S. aus Hefe hergestellt wird enthält nach den Untersuchungen des Verf. 25,89 % Wasser bei 100° C., 74,11 % Trockensubstanz, bestehend aus 13,83 % Mineralbestandtheilen mit 6,14 % Phosphorsäure, 5,16 % Natron, 2,44 % Kali, 0,09 % anderen Mineralstoffen; 11,84 % stickstofffreien Extractstoffen und 48,44 % Stickstoffsubstanzen, mit 0,12 % unlöslichen Albuminaten, 1,43 % Ammoniakverbindungen, 1,68 % Albumosen, 45,21 % Fleischbasen, Peptonen und ähnlichen Verbindungen. Dabei muss bemerkt werden, dass das Sitogen zuweilen auch kochsalzhaltig und mit entsprechend erhöhter Aschenmenge im Handel vorkommt, ebenso auch in flüssiger Form und als bouillonfertiges Product mit Gewürz, so dass ein Theelöffel voll, in heissem Wasser aufgelöst, eine schmackhafte Bouillon liefert. Die untersuchte Probe hatte die Consistenz dicker Fleischextracte.

Gewinnung eines dem Fleischextract ähnlichen Extractes aus Hefe ohne Selbstgährung. Die durch Aussieben oder Schleudern von den Verunreinigungen befreite und erforderlichenfalls durch Behandlung mit einer 1 %igen Lösung von kohlensaurem Ammonium entbitterte Hefe wird zunächst sehr trocken gepresst. Die bröcklig zerreibbare, anscheinend trockene, aber noch etwa 70—75 % Wasser in den Zellen eingeschlossen enthaltende Hefe wird darauf mit 5—10 % Kochsalz innig gemischt, worauf alsbald Verflüssigung eintritt, indem Wasser und eiweisshaltiger Inhalt aus den Zellen treten. Desgleichen tritt Kochsalz durch die Zellmembran ein und wirkt lösend auf die in der Zelle abgelagerten Eiweissstoffe. Dabei verhindert die vorhandene grosse Kochsalzmenge die Selbstgährung. Man lässt die verflüssigte Hefemasse einige Zeit bei niederer Temperatur stehen, digerirt sie 2—3 Stunden bei etwa 50° und bringt sie dann rasch zum Sieden. Nach etwa 2stündigem Kochen wird heiss abgepresst und die Flüssigkeit auf dem Wasserbade abgedampft. D. R. P. 120346. L. Aubry, München[3]).

1) Ztschr. f. Unters. d. Nahr.- u. Genussm. 1901, S. 446.
2) Pharm. Centralh., 1901, S. 134. 3) Chem. Ztg. 1901, 473.

Ueber die Darstellung eines dem Fleischextract ähnlichen Genussmittels aus Hefe mittelst Aspergilluspilzen; von G. Eichelbaum [1]). Gewöhnliche gewaschene und abgepresste Brennerei- oder Brauereihefe wird durch Erhitzen getödtet. Der mehr oder weniger dicke Brei oder auch das getrocknete gemahlene und wieder angefeuchtete Pulver wird mit den Sporen einer Cultur des Aspergillus Oryzae oder Wentil besät und gemischt. Dann setzt man die Masse unter jeweiligem Umrühren mindestens 8 bis 10 Tage einer Bruttemperatur von 32 bis 38° C. aus. Man kann event. die Einwirkung des Pilzes erhöhen, indem man der Masse geeignete, die Daseinsbedingungen und das Wachsthum des Pilzes begünstigende Stoffe zusetzt. Nach circa 10 Tagen giebt man 10 % des Gewichtes der angewandten Hefe an Kochsalz zu, lässt nochmals 2 Tage stehen, behandelt dann die Masse mit heissem Wasser, extrahirt, filtrirt, presst in geeigneter Weise ab und dampft zur Sirupconsistenz ein. Das erhaltene Produkt — bis 20 % der angewandten Hefe — ist im Aussehen, Geruch und Geschmack und Zusammensetzung kaum von dem üblichen Fleischextract zu unterscheiden.

Herstellung von Nährpräparaten aus Fischen. Die zerkleinerten Fische werden mit einer verdünnten Lösung von Natriumcarbonat derartig behandelt, dass hauptsächlich eine Aufweichung und nur theilweise eine chemische Veränderung der Fleischbestandtheile stattfindet, worauf die Masse durch trockenen Dampf erhitzt und durch Siebe gepresst wird. Aus der so erhaltenen breiigen Masse werden die eiweisshaltigen Stoffe in bekannter Weise mittelst Säure ausgeschieden. Das zurückbleibende, vom Fett befreite eiweissfreie Filtrat wird durch Eindicken und darauffolgendes Trocknen und Pulverisiren zu einem Nährpräparat verarbeitet. D. R. P. 126973. Dr. A. Danilevsky, St. Petersburg.

Ueber die Bedeutung des Leimes als Nährmittel und ein neues Nährpräparat „Gluton“; von H. Brat [2]). Der Leim ist gegenüber den modernen Nährpräparaten allzusehr in Vergessenheit gerathen. Es beruht dieses wohl auf der Schwierigkeit, grössere Mengen Gelatine in Gelees oder Suppen zu verabfolgen. B. hat nun eine Form der Gelatose dargestellt, welche nicht mehr gelatinirt. Derselben wurde der Name „Gluton“ beigelegt. Das Präparat lässt sich in kalter flüssiger Form mit Fruchtsäften, Citronensaft, Zucker oder Saccharin geniessen. Verf. empfiehlt Gluton besonders bei Fettsucht und Diabetes.

Ueber Kindermehle, insbesondere Dr. Klopfers Kindermehl; von P. Süss [3]). Ein höherer Gehalt an Stärke als 12 % ist in Kindermehlen nach König unzulässig. Dieser Forderung entsprechen die in Deutschland am meisten gebrauchten Kindermehle nicht, wohl aber thut dieses das von Klopfer hergestellte Kindermehl, welches nach Hefelmann 2,41 % Wasser, 2,37 % Salze, 18,91 % Eiweiss, 3,36 % Fett, 70,30 % in kaltem Wasser lösliche Kohlehydrate, 2,65 % in kaltem Wasser unlösliche Kohlehydrate enthält. Dasselbe wird aus feinem Weizenmehl bereitet, welches mit gleichen Theilen Wasser in einem Rührapparate behandelt wird. Dabei lösen sich die Salze und die wasserlöslichen Eiweissstoffe. Der salbenartige Teig wird dann in einer undurchlochten Centrifuge, die 1200 Touren in der Minute macht, geschleudert. dadurch gehen die schweren Stärkekörner an die Wandung der Centrifuge. In der Mitte der Centrifugentrommel liegt der Kleberteig, der neben Eiweiss etwa 68 % Stärke enthält. Dieser wird mit Wasser verdünnt und bei etwa 55° mit einem Grünmalzauszuge vereinigt. Nachdem die Stärke in Dextrin und Maltose verwandelt worden ist, wird die dicke Flüssigkeit eingetrocknet und zwar im Vacuum bei einer Temperatur unter 60°. Hierbei werden die Eiweissstoffe nicht schwerlöslich. Die erhaltenen Krusten werden gemahlen und das etwas hygroskopische Pulver sofort in Blechbüchsen verpackt.

---

1) Pharm. Centralh. 1901, 12.
2) Münch. med. Wchschr. 1901, 1854.
3) Pharm. Centralh. 1901, S. 663.

Conserven und Conservirungsmittel.

Ueber Fisch- und andere Conserven und deren Beurtheilung. Die Ergebnisse der Untersuchungen von Hummerconserven gaben Loock [1]) Veranlassung, auch Conserven von Fischen, Schalthieren und anderen Krustenthieren auf ihren Gehalt an freiem Ammoniak zu prüfen. Der Ammoniakgehalt wurde in der Weise bestimmt, dass der Inhalt der Dosen nach Feststellung des Gewichts mit Wasser schnell verrieben und in einem Literkolben etwa eine Stunde lang mittelst Schüttelapparat gründlich durchgeschüttelt wurde. Von der ziemlich klaren Flüssigkeit wurden 100 cc mit gebrannter Magnesia destillirt und das Destillat in $^{n}/_{10}$ Schwefelsäure aufgefangen. Es wurde hierbei die auffallende Erscheinung festgestellt, dass Fischconserven weder alkalische Reaction noch die geringsten Mengen Ammoniak erkennen liessen; in gleicher Weise verhielten sich conservirte Austern. Seekrabben enthielten dagegen in noch weit grösserem Maasse Ammoniak als conservirter Hummer. Die Bestimmung des Ammoniaks giebt einen ziemlich sicheren Aufschluss darüber, ob alte Waare vorliegt; geht der Ammoniakgehalt über 0,2 g pro Kilo hinaus, so wird man berechtigt sein, die betr. Hummerconserve als verdächtig zu bezeichnen. Fischconserven dürfen kein Ammoniak enthalten, desgleichen nicht die Conserven von Schalthieren. Weiter pflegt nach den Erfahrungen des Verf. die Consistenz der Fleischmasse in directem Verhältniss zu der Art und dem Grade der Zerstörung zu stehen. Mit fortschreitender Zersetzung lockert sich die Muskelfaser. Unter Umständen ist auch eine mikroskopische und bacteriologische Untersuchung angezeigt.

Zum Kampfe gegen die Conservirung von Nahrungsmitteln durch Antiseptica; von Rudolf Abel [2]).

Chemische Conservirungsmittel; von E. H. Jenkins, W. L. Mitchell und A. W. Ogden [3]).

Ueber Gesundheitsschädlichkeit der Borsäure als Conservirungsmittel für Nahrungsmittel; von J. Kister [4]). Aus zahlreichen Versuchen schliesst Verf., dass die Borsäure keineswegs als unschädliches Conservirungsmittel angesehen werden kann und empfiehlt, was inzwischen schon geschehen, ein Verbot der Anwendung von Borsäure und ähnlichen chemischen Conservirungsmitteln.

Nachweis von Borsäure und Boraten in Nahrungsmitteln mit Curcuma-Papier; von E. H. Jenkins und A. W. Ogden [5]). Verff. halten die Probe mit Curcumapapier für schärfer als die Flammenfärbung. Sie empfehlen der zu prüfenden Lösung soviel Salzsäure

---

1) Ztschr. f. öff. Chem. 1900, 417.
2) Hyg. Rundschau 1901, 265; Ztschr. f. Unters. d. Nahr.- u. Genussm. 1902, 120   3) 23. Jahresber. der Connecticut Agric. Exper. Stat. 1899 New.-Haven, Conn. 1900, 139; Ztschr. f. Unters. d. Nahr.- u. Genussm. 1902, 120.   4) Ztschr. f. Hygiene 1901, 225; Ztschr. f. Unters d. Nahr.- u. Genussm. 1902, 122.   5) 23. Jahresber. d. Connecticut Agric. Exp. Stat. 1899 New.-Haven, Conn. 1900, 153; Ztschr. f. Unters. d. Nahr.- u. Genussm. 1902, 123.

zuzusetzen, dass dieselbe 1 % HCl enthält und das Curcumapapier nachher mit Ammoniak zu befeuchten. Auf diese Weise soll es möglich sein 1 Theil Borsäure in 10000 Theilen Wasser mit Sicherheit nachzuweisen.

Ueber die maassanalytische Bestimmung der Borsäure; von Lührig[1]). Verf. hat das von Jürgens angegebene Verfahren nachgeprüft und hat damit sehr gute Ergebnisse erzielt.

Gegen die Verwendung von Borax und Formaldehyd zur Conservirung von Nahrungsmitteln wendet sich W. D. Halliburton[2]) sehr scharf. Er berichtet über eine Reihe von Verdauungsversuchen, die er allerdings nur in vitro angestellt hat Borsäure ist ziemlich unschädlich, doch wird sie, da sie nur ein sehr schwaches Antisepticum ist, fast nie allein, sondern meist in Verbindung mit Borax als Glacialin gebraucht. Borax aber zerstört schon im Verhältniss von 1:1000 Milch vollständig das Labferment, in kleineren Mengen verzögert er die Gerinnung. Formaldehyd hebt die Magenverdauung auf, ½ ‰ Zusatz verzögert sie beträchtlich. Ebenso schädlich ist die Wirkung des Formaldehyds auf die Pankreasverdauung der Stärke und des Eiweisses und auch auf die Gerinnung der Milch. Es sollten deshalb alle derartigen Zusätze auf's strengste verboten werden.

Ueber das Verhalten des Borax bei der Destillation mit Methylalkohol. Dass der alkalisch reagirende Borax bei der Destillation mit Methylalkohol Borsäure an das Destillat abgiebt, berichtete zuerst Th. Gladding. Bei halbstündiger Destillationszeit erhielt er in 100 cc Destillat 53,2 % von der gesammten Borsäure des Borax. Beythien und Hempel fanden bei längerer Fortsetzung der Destillation bis zu 82,18 % der Borsäure in dem Destillate. Ed. Polenske[3]) fand, dass der Borax auf diesem Wege etwa 57 bis 59 % seiner Borsäure an das Destillat abgiebt. Die Zersetzung des Borax bei der Destillation mit Methylalkohol vollzieht sich nicht derart, dass er direct in Borsäure und Natriumoxyd zerfällt, sondern dass zunächst nur Borsäure bis zur Entstehung des Natriummetaborats abgegeben wird. Bei dieser Phase macht die Zersetzung jedoch nicht Halt. Vielmehr giebt das Natriummetaborat auch seinerseits Borsäure ab, bis der Rückstand die Zusammensetzung $Na_{10}B_8O_{17} = 5Na_2O + 4B_2O_3$ besitzt. Dieser Rückstand erst ist gegen Methylalkohol-Dampf beständig und die Zersetzung des Borax kann auf diese Weise nicht weiter getrieben werden. Stellt man dagegen aus dem Rückstande durch Umkrystallisiren aus Methylalkohol wiederum das Natriummetaborat dar, so kann dieses Salz durch Destillation mit Methylalkohol von neuem zersetzt, und somit der Borax auf diesem Wege immer weiter in Borsäure und Natriumoxyd zerlegt werden. Das Titrir-Verfahren von Hönig und Spitz, welches sich auf die Existenz

1) Pharm. Centralh. 1901, 50.
2) Brit. med. Journ. 1900; d. Münch. med. Wchschr. 1901, 1116.
3) Arb. a. d. kaiserl. Ges. Amt. XVII, 564.

des Natriummetaborats stützt, ist wohl berechtigt. Wenn auch bei den Untersuchungen von Wurst, die nur Borax enthielt, nach dem Verfahren von C. Fresenius und Popp sämmtliche Borsäure in das methylalkoholische Destillat überging, so ist dieser Vorgang darauf zurückzuführen, dass sich der Borax in dem Untersuchungsobjecte bereits zersetzt hatte.

Wasserstoffsuperoxyd als Conservirungsmittel für Nahrungsmittel. Wenn man das käufliche H_2O_2 mit Calciumcarbonat entsäuert, so bildet es nach Jablin-Gonnet[1]) ein ganz vorzügliches und unschädliches Conservirungsmittel. Nach zweimonatlichem Genuss von täglich $^1/_2$ Liter Milch mit 8 % $H_2O_2(O_2)$ hat der Verf. nicht die geringsten Beschwerden beobachtet. Je 1 cc der käuflichen Lösung conservirt 1 Liter Milch 2 Tage, 2 cc 4 Tage, 3 cc 6 Tage.

Die Ermittelung von Benzoësäure und Benzoaten in Nahrungsmitteln lässt sich nach J. de Brevans[2]) auf Grund der Bildung von Anilinblau bewerkstelligen, welche eintritt, wenn man Benzoësäure auf eine Lösung von salzsaurem Rosanilin in Anilinöl einwirken lässt. Zu diesem Zwecke erschöpft man die zu untersuchende Substanz mit Wasser oder nimmt, wenn es sich um Wein oder Bier usw. handelt, 200 cc in Arbeit, filtrirt die erhaltene Flüssigkeit bezw. die Extractlösung und fügt einige Tropfen verdünnter Schwefelsäure hinzu (zur Zersetzung der Benzoate). Die so behandelte Flüssigkeit wird nun dreimal mit je 50 cc eines Gemisches aus gleichen Theilen Aether und Petroleumäther ausgeschüttelt. Die ätherischen Lösungen werden gemischt, filtrirt und bei niedriger Temperatur abgedunstet. Der Rückstand kann dann Saccharin, Salicylsäure oder Benzoësäure enthalten. Ersteres erkennt man am Geschmack, die Salicylsäure durch die Eisenchloridreaction, Benzoësäure macht sich in der Regel schon durch einen eigenartig aromatischen Geruch bemerkbar, ferner bei der Verbrennung durch stechende Dämpfe und schliesslich, wenn man den Niederschlag löst und krystallisiren lässt, durch die charakteristische, baumartig verzweigte Krystallform. Sind Saccharin und Salicylsäure nicht vorhanden, so giebt man in ein trockenes Reagensglas etwa 0,5 cc reines Anilin, in dem 0,02 % Rosanilinchlorhydrat gelöst sind, fügt von der zu prüfenden Substanz ein wenig hinzu und erhitzt das Gemisch im Sandbade 20 Minuten lang bis zum Kochen (184°). War Benzoësäure vorhanden, so wird hierdurch die vorher röthliche Flüssigkeit mehr oder weniger violettblau gefärbt erscheinen. Man verwandelt nun das überschüssige Anilin durch einige Tropfen Salzsäure in das Chlorhydrat, bringt dasselbe mit Wasser in Lösung und erhält dann eine tiefblaue, unlösliche Masse, die auf dem Filter gesammelt und so lange ausgewaschen wird, bis alle violettfärbenden Bestandtheile entfernt sind. Dann kann man den reinen blauen Stoff noch in Alkohol

---

1) Chem. Centralbl. 1901, I, 1171.
2) Journ. d. Pharm. et Chim. 1901, 6, XIV, No. 10; d. Pharm Ztg. 1901.

lösen. Controliren lässt sich diese Reaction schliesslich durch die bekannte Eisenchloridreaction der neutralen Benzoate.

Ueber den Einfluss von Formaldehyd in der Nahrung auf den Stoffwechsel der Kinder; von F. W. Tunnicliffe und O. Rosenheim[1]).

Getreide, Mehl, Brod und Backwaaren.

Ueber den Unterschied in der Zusammensetzung der Mahlprodukte der Flach und Hochmüllerei; von L. Lindet[2]).

Versuche über die Reinigung des Getreides von Mutterkorn; von Theodor v. Weinzierl[3]). Verf. hat festgestellt, dass es mit Hülfe geeigneter Putzmaschinen leicht gelingt, Roggen von 1% Mutterkorngehalt bis auf 0,06% von diesen zu befreien. Die völlige Entfernung gelingt nicht, weil einzelne Stücke des Mutterkornes nicht grösser sind wie die Roggenkörner.

Zum Nachweis von Mutterkorn in Mehl empfiehlt G. Lagerheim[4]) das auf bekannte Weise mit salzsäurehaltigem Wasser behandelte Mehl mittelst einer alkoholischen Lösung von Dimethylamidoazobenzol, Thionin und Safranin zu färben. Die Mutterkornfragmente werden dadurch gelb gefärbt und sind auch bei schwacher Vergrösserung leicht von den blau, violett oder bunt gefärbten Kleiefragmenten zu unterscheiden.

Ueber ein *Densimeter zur Ermittelung des Backwerthes der Weizenmehle;* von E. Fleurent[5]). Die an Stelle des vom Verf. früher angebenen Verfahrens zur Bestimmung des Verhältnisses zwischen Gliadin und Glutenin, ausgearbeitete Methode beruht auf der Bestimmung des specifischen Gewichtes eines alkoholischen Auszuges des Mehles und wird in folgender Weise ausgeführt:

Man schüttelt 5 g Mehl 2½ bis 3 Stunden lang mit 150 cc Alkohol von 74° G.-L. und bestimmt das specifische Gewicht der Lösung bei 20°. Das vom Verf. zu diesem Zwecke angegebene Gliadimeter hat zwei Gradeintheilungen, von denen die eine zur Einstellung des vorgeschriebenen Alkohols dient. Aus einer Tabelle erfährt man dann den Gliadingehalt.

Die Kleberbestandtheile von Weizen und Mehl und ihre Beziehungen zur Backfähigkeit; von H. A. Gness[6]). Verf. hat durch Backversuche festgestellt, dass die Elasticität des Klebers verbessert wird in dem Maasse als das Verhältniss von Gliadin zum Glutimin zunimmt. Den Gehalt eines Weizenmehles an Gliadin ermittelte Verf. durch Behandeln der fein gepulverten Substanz mit Alkohol und Bestimmung des Stickstoffgehaltes des Extractes, von welchem Werthe der in einer besonderen Probe ermittelte Amidstickstoff abgezogen wird. Der letztere wird durch Ausziehen des Untersuchungsmateriales mit Salzsäure, Fällen der Eiweiss-

1) Centralbl. f. Physiol. 1901, 83; Ztschr. f. Unters. d. Nahr.- u. Genussm. 1902, 123. 2) Journ. de Pharm. et de Chim. 1901. 433; Ztschr. f. Unters. d. Nahr.- u. Genussm. 1902, 665. 3) Ztschr. Landw. Versuchsw. Oesterr. 1900, 389; Ztschr. f. Unters. d. Nahr.- u. Genussm. 1901, 38. 4) Svensk kemisk Tidskrift 1901; Ztschr. f. Unters. d. Nahr.- und Genussm. 1902, 32.
5) Compt. rend. 1901, 1421; Ztschr. f. Unters. d. Nahr.- u. Genussm. 1902, 29. 6) Journ. Amer. Soc. 1900, 263; Ztschr. f. Unters. d. Nahr.- u. Genussm. 1901, 58.

körper mit Phosphorwolframsäure und Bestimmung des Stickstoffs im Filtrate ermittelt. Die Stickstoffbestimmung des bei der Alkohol-Extraction verbleibenden Rückstandes ergab nach dem Behandeln des letzteren mit 1%iger Salzsäure behufs Entfernung von Edestin und Leukosin den Gehalt an Glutenin.

Ueber die Bestimmung des Klebers im Weizenmehl; von A. J. J. Vandervelde und F. Leperre[1]). Die Verff. haben bei Weizenmehlen vergleichende Untersuchungen angestellt zwischen den Ergebnissen der Stickstoffbestimmung nach Kjeldahl und des Ausknetens des Klebers mit Wasser. Erstere Methode liefert zu hohe Resultate, weshalb der Kleber stets durch Ausknoten bestimmt werden muss. Zum Austrocknen wird der Kleber in dünne Scheiben geschnitten und in kleinen Porcellanschaalen getrocknet.

Verbesserungen der Methode von Fleurent zur *Bestimmung des Klebers in den Mehlen*; von Marion und Manget[2]). Als Verbesserungen der Fleurentschen Methode geben die Verff. an 1. die Verwendung eines starkwandigen Kolbens zum Zertheilen des Klebers in der alkoholischen Kalilauge an Stelle eines Mörsers. 2. Berücksichtigung des Volumens der unlöslichen Kleberbestandtheile. 3. Bestimmung des trocknen Klebers nicht wie bei Fleurent in einer zweiten Operation, sondern in der zur Bestimmung des Gliadins dienenden alkalisch-alkoholischen Flüssigkeit vor der Filtration derselben durch Eindampfen eines aliquoten Theiles derselben.

Ueber verschiedene Ursachen der Veränderlichkeit des Klebergehaltes des Weizens; von Leo Vignon und F. Conturier[3]). Der Rückgang im Stickstoff- bezw. Klebergehalt, welchen die Verff. beim französischen Weizen beobachtet haben, ist auf die Düngung mit Phosphorsäure zurückzuführen, wie dieselben durch Versuche nachweisen konnten. Eine Erhöhung des Stickstoffgehaltes tritt dagegen bei einer Stickstoffdüngung ein.

Apparat und Verfahren zur Bestimmung der Qualität des Weizenklebers; von Leo Liebermann[4]).

Untersuchung von Weizen für die Zwecke der Stärkefabrikation; von O. Saare[5]). 50 g Weizen werden 2—3 Tage lang eingequellt und in einer Reibschaale gut zerquetscht. Der Brei wird durch ein Seidengazesieb (Nr. 15) ausgewaschen und die von Wasser durch Abheben desselben getrennte Stärke auf einem Filter bei 50° getrocknet, lufttrocken gewogen und gepulvert. Durch Bestimmung des Wassers in einem Teile der Stärke wird die Gesammtmenge an wasserfreier Stärke ermittelt. Das auf dem Sieb verbliebene Gemisch von Kleber und Trebern wird durch Kneten

---

1) Handelingen van het 5de Vlaamsche Natuur en geneeskundig congress zu Brügge 1901; Ztschr. f. Unters. d. Nahr.- u. Genussm. 1902, 362.
2) Ann. chim. analyt. 1900, 249; Ztschr. f. Unters. d. Nahr.- u. Genussm. 1901, 38. 3) Compt. rend. 1901, 791.
4) Ztschr. f. Unters. d. Nahr.- u. Genussm. 1901, 1007.
5) Ztschr. f. Spiritus Ind. 1901, 59; Ztschr. f. Unters. d. Nahr.- u. Genussm. 1901, 756.

unter Wasser möglichst in seine beiden Bestandtheile zerlegt, der Kleber in 3 %iger Essigsäure gelöst, die Lösung durch das schon benutzte Sieb filtrirt und durch Eindampfen des Filtrates und Wägen des Rückstandes die Klebermenge im luftrocknen Zustande gewogen. Besondere Versuche ergaben, dass zu langes Quellen der Weizenkörner die Kleberausbeute verringert und die Qualität der Stärke herunterdrückt.

Ueber die Stärkebestimmung in Getreidekörnern; von L. Lindet[1]). Verf. hat das früher von ihm angegebene Verfahren in folgender Weise abgeändert: 10 g zerstossene Getreidekörner werden in einem konischen Gefässe und einer Lösung von 1,5 cc Salzsäure und 2 g Pepsin in 100 cc Wasser 12—24 Stunden bei 40—50° stehen gelassen, wobei man von Zeit zu Zeit umschüttelt. Sodann kolirt man den gesammten Inhalt durch einen seidenen Beutel, dessen Maschen der Stärke den Durchtritt gestatten. Man lässt die Stärke sich in einem konischen Gefäss völlig absetzen, hebert die überstehende Flüssigkeit ab und wäscht wiederholt mit Wasser durch Dekantiren aus, wobei man dem Wasser etwas Formaldehyd zusetzt und jedesmal 12—24 Stunden stehen lässt. Bei sehr fetten Getreidekörnern empfiehlt sich vorherige Entfettung, da sonst das Auswaschen nur langsam von Statten geht. Nach dem Auswaschen wird die Stärke durch Erhitzen mit 100 cc 0,25—10 %iger Schwefelsäure auf 110° verzuckert, auf 250 cc aufgefüllt und der Zucker mit Fehling'scher Lösung bestimmt.

Fortschritte auf dem Gebiete der Stärkefabrikation; von H. Hanow[2]).

Zur Untersuchung von Mehl; von A. Zega[3]). Die Unterscheidung von gutem und verdorbenem oder minderwerthigem Mehl gelingt nach Untersuchungen des Verf.'s mittelst Fuchsin schwefliger Säure, welche man erhält durch Einleiten von schwefliger Säure in ein Gemisch von 3 cc concentrirter alkoholischer Fuchsinlösung mit 200 cc Wasser bis zur Entfärbung. Von dieser Lösung verdünnt man 1 Teil mit Wasser auf 10 Theile. Die Probe wird ausgeführt indem man 1 g Mehl mit 10 cc destillirtem Wasser durchschüttelt und dann 1 cc des Reagens hinzufügt. Reines, unverdorbenes Weizenmehl bleibt dann farblos, während verdorbenes innerhalb 2—3 Minuten eine mehr oder weniger starke Rothfärbung zeigt, je nach dem Grade der Verdorbenheit. Kleiehaltiges Mehl färbt sich bei der Probe immer etwas, da die Bruchstücke der Samenschaale die Färbung annehmen; bei verdorbenem Mehl zeigen dagegen einzelne zerfallene Stärkekörner oder zu Klumpen vereinigte Stärkekörner die Rothfärbung. — Ferner giebt Verf. eine kurze tabellarische Uebersicht über die Zusammensetzung der in Belgrad gebräuchlichen Brotsorten, welche aus Weizenmehl hergestellt werden.

Mikroskopische Prüfung von verdorbenem Mehl[4]). Um Mehl

1) Journ. de Pharm. et de Chim. 1901, 397; Ztschr. f. Unters. d. Nahr.- u. Genussm. 1902, 665. 2) Chem. Ztg. 1900, 889 und 1901, 775.
3) Chem. Ztg. 1901, 540. 4) Bull. d. scienc. pharmacol., März 1900.

auf den Gehalt von Sporen und Pilzresten, welche demselben einen muffigen Geruch geben, zu untersuchen, stellt man sich folgendes Reagens dar. Man löst 0,15 g Kattunblau (auch Chinesischblau genannt) durch Anreiben in 100 g Milchsäure und filtrirt nach 24 Stunden. Beim Mikroskopiren vertheilt man etwas Mehl in einem Tropfen der Flüssigkeit, bedeckt mit dem Deckgläschen und erwärmt vorsichtig bis zur Dampfentwickelung. Nach dem Erkalten findet man Sporen und Pilztheile dunkelblau gefärbt, während die Stärkekörner farblos und durchsichtig bleiben.

Zur *Säurebestimmung in Mehl, Brod und Teigwaaren* empfiehlt Haefelin[1]) nachstehende Methoden, deren Anwendung ganz besonders bei sehr kleberreichen Mehlen, bei Hartweizengries und den daraus hergestellten Teigwaaren zu empfehlen ist, da die Entstehung eines dicken Breies dadurch vermieden wird. Man erhitzt im Wasserbade bis zur Verkleisterung, und zwar bei Mehl 10, bei Hartweizengries und Teigwaaren 20 bis 30 Minuten, verdünnt mit gleichen Mengen neutralen Alkohols, dem angewandten Wasser entsprechend, lässt erkalten, filtrirt und titrirt einen aliquoten Theil, oder man verdünnt nach der Verkleisterung je nach dem Material mit der drei- bis vierfachen Menge kalten Wassers und titrirt direct auf schwach rosa, ohne vorherige Filtration. Bei Brod muss die Krume vor der Titration gut ausgedrückt werden, da sonst ein grosser Theil der Säure in derselben zurückbleibt. Eine Filtration ist hier zweckmässig.

Ueber den Säuregehalt des Mehles. Balland hat zuerst darauf hingewiesen, dass jedes Mehl sauer reagirt, und dass die Stärke der Reaction mit dem Alter des Mehles zunimmt. Diese sauer reagirenden Bestandtheile sind im Samenkorn ungleich vertheilt, sie nehmen von der Mitte nach der Peripherie zu ab; der Keimling enthält die meiste Säure. Roeser schrieb die Säure lediglich dem Fette und dessen Zersetzung zu. Marion und Manget[2]) haben die Frage nach nach der Herkunft der Säure im Mehl wieder aufgenommen und gefunden, dass sie an erster Stelle vom Gluten herrührt, und dass in diesem wieder das Gliadin die saure Reaction verursacht. In frischem Mehle bilden Gliadin und Glutenin eine lockere Verbindung, aus der, da das letztere durch die Diastase leicht hydrolisirt wird, das Gliadin allmählich frei wird. Zur Bestimmung der Säure empfehlen Verff. am meisten das Verfahren von Balland. Man schüttelt das Mehl unter Zugabe von Glasperlen mit 95 %igem Alkohol tüchtig durch, filtrirt dann aber, statt absitzen zu lassen, da dieses zu lange dauert, und dadurch die Möglichkeit einer secundären Säurebildung gegeben ist. Hans Kreis und Charles Arragon[3]) schlagen folgendes Verfahren zur Säurebestimmung im Mehle vor: 10 g Mehl werden in einem Becherglase mit 100 cc destillirtem Wasser angerührt, mit einem

1) Schweiz. Wochenschr. f. Chem. u. Pharm. 1901, 304.
2) Ann. Chim. anal. appl. V, S. 164; d. Chem. Centrb. 1900, II S. 62.
3) Schweiz. Wochensch. f. Chem. u. Pharm. 1900, S. 64.

Uhrglase bedeckt und 30 Minuten lang auf ein kochendes Wasserbad gestellt. Hierauf fügt man 0,5 cc einer 2%igen Phenolphthaleïnlösung hinzu und titrirt mit n/10 Natronlauge bis zur bleibenden Rothfärbung. Der Säuregehalt des Mehles ist wie bei Brod durch die Anzahl cc Normallauge auszudrücken, welche zur Titration von 100 g Mehl erforderlich sind. Verff. fanden den Säuregehalt von 100 g Weizenmehl = 2,1—5,3 cc Normallauge. — Eine Verkleisterung des Mehles ist nothwendig, sonst erhält man zu niedrige Zahlen.

Die Nucleïnsäure des Weizenkeimes und ihre Eiweissverbindungen; von Thomas B. Osborne und George F. Campbell[1]).

Einige Analysen von Hafermehl wurden von Bernard Dyer[2]) mitgetheilt. Derselbe hat 13 Proben feines Hafermehl, 6 Proben grobes Mehl und 8 Proben gequetschten Hafer untersucht und folgende Grenzzahlen erhalten:

		Wasser	Proteïn	Fett	Kohlehydrate	Rohfaser	Asche
Feines Mehl	Min.	8,20 %	12,94 %	8,60 %	54,40 %	1,10 %	1,77
	Max.	9,53 „	18,44 „	10,33 „	66,31 „	2,20 „	4,03
Grobes Mehl	Min.	7,93 „	13,06 „	2,77 „	64,51 „	0,87 „	1,77
	Max.	9,17 „	15,46 „	18,23 „	65,25 „	1,13 „	1,97
Gequetschter Hafer	Min.	8,17 „	12,68 „	7,53 „	65,24 „	0,80 „	1,70
	Max.	9,27 „	15,18 „	9,30 „	67,02 „	1,17 „	1,83

Im Anschluss hieran bemerkte Hehner, dass ein bekanntes Präparat aus gequetschtem Hafer keine freien Fettsäuren enthielt wie die Hafermehle, und dass dieses Präparat deshalb wahrscheinlich ähnlich wie Kakao mit Ammoniak aufgeschlossen sei.

Die patentirten Hafergrützen, ihre chemische Zusammensetzung und ihr Nährwerth; von G. W. Chlopin[3])

Erbsen, Bohnen, Wicken und deren Müllereiprodukte; von Albert Koehler[4]).

Die Sojabohne und ihre Produkte in chemisch-diätetischer Beziehung; von A. Nikitin[5]).

Essbare exotische Gramineenfrüchte. Einen werthvollen Beitrag zur Pharmakognosie der Gramineenfrüchte lieferte Mitlacher[6]) in seiner mit zahlreichen Abbildungen versehenen Arbeit: „Ueber einige exotische Gramineenfrüchte, die zur menschlichen Nahrung dienen.“ Neues bietet die Arbeit durch die anatomischen Beschreibungen der sechs untersuchten Drogen, während die Angaben über die systematische Stellung der beschriebenen Arten und über deren chemische Verhältnisse der bereits hierüber vorhandenen Litteratur entnommen sind. Es wurden bearbeitet: 1.

1) Journ. Amer. Chem. Soc. 1900, 379; Ztschr. f. Unters. d. Nahr.- u. Genussm. 1901, 37. 2) Analyt. 1901, 153; Ztschr. f. Unters. d. Nahr- u. Genussm. 1902, 31. 3) Ztschr. f. Unters. d. Nahr.- u. Genussm. 1902, 481.
4) Landw. Vers.-Stat. 1901, 401.
5) Ztschr. f. Unters. d. Nahr.- u. Genussm. 1901, 39.
6) Zeitschr. d. Allg. österr. Ap.-Ver. 1901, No. 34—39; d. Pharm. Ztg. 1901, 1014.

Coix lacrymae L. (Maydeae), Thränengras, dessen Früchte unter dem Namen „Hiobsthränen“ bekannt sind und nach Entfernung des harten, schaalenartigen Gehäuses in Form von Brod oder Brei als Nahrungsmittel in China, Ostindien, usw. Verwendung finden. 2. Von Andropogon Sorghum (L.) Brot. (Andropogoneae), Durrha, der wichtigsten Brodpflanze Afrikas, wurden die Varietäten Sorghum vulgare und Sorghum saccharatum untersucht. 3. Pennisetum typhoideum (Rich.), (Paniceae), Negerhirse, das in Centralafrika Arabien, Ostindien in vielen Varietäten cultivirt wird. 4. Zizania aquatica L. (Oryzeae), Indianer- oder Tuscarorareis, in Nordamerika einheimisch. 5. Eleusine Coracana Gärtn., deren Früchte neben Sorghum eines der wichtigsten Nahrungsmittel, in Deutsch-Ostafrika unter dem Namen Korakau oder Uimbi, bilden und 6. Eragrostis Abyssinica Link. (Festuceae); die Früchte dieser Graminee sind unter dem Namen Tef ein ebenfalls wichtiges Nahrungsmittel in Abyssinien.

Weitere Untersuchungen über die Mafutakrankheit der Sorghumhirse; von Walter Busse[1]). Während seiner ersten Reise in Deutsch-Ostafrika hatte Verf. das Studium der sogenannten Mafutakrankheit der Mohrenhirse aus Mangel an den erforderlichen Hülfsmitteln auf die Beobachtungen der äusserlichen Krankheitserscheinungen beschränken müssen. Später hat er der Entstehung dieser Krankheit auf mikroskopischem Wege näher treten können. An den verfärbten Theilen der oberirdischen Pflanzenorgane konnten weder Pilze noch andere Lebewesen nachgewiesen werden. Erfolgreicher gestaltete sich die Untersuchung der Wurzeln. Je nach dem Grade der Erkrankung liessen sich an sonst normalen Wurzeln roth bis violett gefärbte Flecken erkennen, oder der Rindenkörper war stellenweise oder vollständig geschrumpft, oder endlich waren die erkrankten Wurzeln gänzlich abgeschieden. Es zeigte sich, dass die Wurzelrinde an den intensiver verfärbten Stellen von aussen her verletzt worden war. Es fanden sich dort schmale Bohrgänge, die sich nach innen zu in längliche Höhlungen erweiterten. In einem gewissen Stadium dieser Krankheit ist jede dieser Höhlungen, deren man auf einem einzigen Querschnitte manchmal zu vier bis fünf beobachten kann, von einer Thierlarve vollständig ausgefüllt. In späteren Stadien findet man die Höhlungen leer; bisweilen hat der ausgewanderte Parasit seine Chitinhülle darin zurückgelassen. Das angrenzende Rindengewebe und zuletzt auch der centrale Strang der Wurzel sterben allmählich ab. Die Ursache der Mafutakrankheit der Sorghumhirse ist also ein thierischer Parasit, der nach Beschaffenheit der Larve wohl in der Gruppe der Nematoden zu suchen sein wird.

Sandhaltiges Brod. In einem Arbeitshause war Klage darüber geführt worden, dass das verabreichte Brod zwischen den Zähnen knirsche. Die Aschenbestimmung ergab nach B. Fischer[2]) 2,2 % Mineralstoffe, darunter 0,34 % in Salzsäure unlöslich. Die unlöslichen Theile erwiesen sich als Trümmer eines natürlichen Silikat-Gesteins, sie zeigten deutliche Polarisations-Erscheinungen. Es konnte schliesslich ermittelt werden, dass das verwendete Mehl aus einer Mühle stammte, die neue Mühlsteine eingesetzt hatte. Jedenfalls ergiebt sich hieraus, dass schon ein Gehalt von rund 0,4 % feinem Sand genügt, um Mehl und Brot ungeniessbar erscheinen zu lassen.

---

1) Tropenpfl. 1901, S. 382. 2) Jahresber. chem. U.-A. Breslau 1901, S. 9.

Beitrag zur Kenntniss des „fadenziehenden Brodes“. Bei den neuesten Arbeiten über diese Erscheinung wurde stets als Erreger dieser Brodkrankheit ein zu den Kartoffelpilzen gehöriges Kleinwesen, der Bacillus mesentericus gefunden. Vogel beschreibt drei verschiedene Arten, welche zur Gruppe der Kartoffelbacillen gehören. Es gelang ihm aber nicht, die Erreger des Fadenziehens beim Brod auch aus verdächtigem Mehl oder Hefe- und Sauerteigproben zu isoliren und so bestimmte Angaben über die Herkunft derselben machen zu können. Juckenack bezeichnet als Erreger genannter Brodkrankheit den Bacillus mesentericus fuscus, Flügge. J. Thomann[1]) untersuchte nun verschiedene, deutlich fadenziehende Brode und zugleich einige Sorten Mehl und Hefe, welche zur Herstellung dieser Brode gedient hatten. Es gelang Verfasser mit Leichtigkeit, aus der fadenziehenden Brodkrume einen dem Mesentericus ähnlichen Bacillus herauszuzüchten, welcher damit geimpftes Brod deutlich fadenziehend machte, daneben wurde auch der rothe Kartoffelbacillus gefunden, von dem Verfasser übereinstimmend mit Vogel beobachtete, dass er nicht fähig ist, dem Brode eine fadenziehende Beschaffenheit zu ertheilen. Andere Bacterienarten wurden im Brode nicht aufgefunden. Die bacteriologische Untersuchung der Hefe ergab in der Hauptsache Hefezellen und Schimmelpilze, aber keine nur im Entferntesten an Mesentericus erinnernden Bacterien. Die Analyse der drei Mehlproben ergab, dass zwei Sorten, beides Gemische von Weizen- und Roggenmehl, zweifellos und in ziemlich grosser Menge die gleichen beiden auch im Brod gefundenen Mesentericusarten enthielten. Mit der weissen Abart gelang es immer gut, normales Brod fadenziehend zu machen. In der dritten Mehlsorte, reines Weizenmehl, war es selbst bei wiederholter Untersuchung nicht möglich, Mesentericus auch nur vereinzelt aufzufinden. Die aus dem Brod und den zwei Mehlen vom Verfasser gezüchtete Art war nicht der von Juckenack bei seinen Untersuchungen gefundene Bac. mesentericus fuscus, sondern könnte eher als mit dem von Vogel beschriebenen Bac. mesentericus panis viscosi II identisch bezeichnet werden. Im vorliegenden Falle dürfte wohl ohne Zweifel der das „Fadenziehend“-werden des Brodes verursachende Bacillus durch das Mehl in das Brod gekommen sein. Endlich versuchte Verfasser noch den Krankheitserreger in den Mehlen quantitativ zu bestimmen und fand in der ersten Mehlprobe auf 1 cc Mehl insgesammt 16000 Keime (excl. der Schimmelpilze) darunter ca. 800 Mesentericus-Keime. In der zweiten Mehlprobe war aus verschiedenen Gründen eine quantitative Bestimmung nicht möglich und in der dritten Probe, dem feinen Weizenmehl, wurden im cc ca. 20000 Keime gefunden, ohne dass es möglich war, einen Mesentericus ähnlichen Mikroorganismus nachzuweisen. Die Angabe Juckenack's, dass zum Auftreten der typischen Krankheit das Vorkommen einer sehr grossen Anzahl des Bacillus mesentericus im Mehl er-

1) Centralb. f. Bact. etc. II, 740.

forderlich sei, dürfte durch die quantitative Untersuchung der ersten Mehlprobe erwiesen sein. Als günstigen Factor für das Zustandekommen des fadenziehenden Brodes möchte Verfasser zum Schluss noch mit Vogel und Juckenack die Temperatur bezeichnen, bei der das fertige Brod aufbewahrt wird.

Fadenziehendes Brod wurde auch von H. Svoboda[1]) untersucht. Derselbe fand in einem Mehle, welches äusserlich ganz normal war, den Bacillus mesentericus pani viscosi. Das aus dem Mehl gebackene Brod war ebenfalls von völlig normaler Beschaffenheit; erst am fünften Tage nach dem Backen traten die charakteristischen Merkmale des Vorhandenseins des genannten Bacillus auf.

Brod aus Sorghum. J. Finkelstein[2]) hat Versuche über die Verwendbarkeit des Sorghums zur Bereitung von Militärbrod angestellt. Aus den Untersuchungen des Sorghummehles geht hervor, dass dasselbe, je nach dem Klima und der Cultur, in seiner Zusammensetzung wechselnd ist: Stickstoffsubstanz 7—11 %, sogar 16,8 und 22 %; N-freie Substanz ausgenommen Fett, 63,2—76,7 %; Fett 2,6—4,4 %, Cellulose 1,33—3,4 %, Asche 1,52—2,3 %, Wasser 9,36—11,95 %. Im allgemeinen wurde das Sorghumbrod gut vertragen. Ein Uebelstand ist aber der, dass der Kleber das Brod wenig porös macht und es daher schwer und schnell altbacken wird. Bei einzelnen Personen ruft das Sorghumbrod einen schnell vorübergehenden Durchfall hervor. Nach Verf. kann das Sorghumbrod als geeignetes Nahrungsmittel zum Ersatz von Brod Verwendung finden.

Einige Mehle und Brode aus den Hungergegenden Russlands; von A. Maurizio[3])

Ueber die Begriffe „Teigwaare und Eiernudeln“ hat der Verband deutscher Teigwaarenfabrikanten auf der Versammlung in Frankfurt[4]) folgende Fassung angenommen. „Teigwaaren“ sind ausschliesslich aus Mehlproducten von nacktem oder bespelztem Weizen (Weichweizen- oder Hartweizenmehlen und Griesen) herzustellende Erzeugnisse, welche auch mit unschädlichen Substanzen gefärbt oder mit Eiern gemischt sein können. Die Anwendung oder der Zusatz von anderem Rohmaterial bei der Teigwaarenfabrikation (beispielsweise von Kartoffelmehl, Bohnenmehl, Reismehl und Griesen aus Mais, Abfällen der Reis- und Stärkefabrikation s. u. w.) sind als Fälschung im Sinne des Gesetzes, betreffend den Verkehr mit Nahrungsmitteln, Genussmitteln und Gebrauchsgegenständen vom 14. Mai 1879 angesehen. Unter Eiernudeln sind solche Nudeln zu verstehen, welchen mindestens 150 Eier gleich 7½ Liter auf 100 kg beigemischt sind.

Ueber Eierteigwaaren; von M. Mansfeld[5]). Verf. ist der An-

1) Oesterr. Chem. Ztg. 1901, 417; Ztschr. f. Unters. d. Nahr.- u. Genussm. 1902, 31. 2) Chem. Ztg. 1901, Rep. 89.
3) Ztschr. f. Unters. d. Nahr.- u. Genussm. 1901, 1017.
4) Ztschr. f. öffentl. Chem. 1901, 39.
5) Jahresber. d. Unters.-Anstalt des allgem. österr. Ap.-Ver. 1901, 4; Ztschr. f. Unters. d. Nahr.- u. Genussm. 1902, 32.

sicht, dass die von den Fabrikanten für nöthig gehaltene Färbung der Eierteigwaaren mit Naphtholgelb oder Säuregelb nicht zu beanstanden ist, wenn die Teigwaaren einen genügenden Gehalt an Eiern aufweisen. Zur Bestimmung des letzteren empfiehlt Verf. die Bestimmung der Lecithinphosphorsäure nach Juckenack.

Zur Untersuchung der Eierteigwaaren; von A. Schmid und E. Philippe[1]). Einen Aufschluss über die Anzahl der zur Fabrication von Gries verwendeten Eier giebt das Aetherextract der Eierteigwaaren. Aus einem Aetherextract von 1,55 % schliessen die Verff. auf die Verwendung von 3 Eiern zu 1 kg Gries, ein Aetherextract von 1,85 % entspricht $3^1/_2$ Ei. Ausser der Bestimmung des Aetherextractes empfehlen die Verff. die Bestimmung der Refraction und der Jodzahl desselben. Die Refractionszahl schwankte zwischen 61 und 68 bei 40°. Ferner sollte stets die von Juckenack empfohlene Ausschüttelung mit Aether und Alkohol und evtl. auch die Bestimmung der Lecithinphosphorsäure ausgeführt werden.

Beiträge zur Untersuchung und Beurtheilung der Eierteigwaaren; von Adolf Beythien und Eduard Wrampelmeyer[2]). Die Verfasser wenden sich mit Recht in scharfer Weise gegen das Verfahren vieler Nudelfabrikanten, den Nudeln durch Gelbfärbung mit Farbstoffen das Aussehen wirklicher Eiernudeln zu verleihen und theilen ihre Erfahrungen über die Untersuchung von Eierteigwaaren nach den von Spaet hund von Juckenack angegebenen Methoden mit.

Gefärbte Eierteigwaaren; von A. L. Winton und A. W. Ogden[3]). Verff. fanden in Eierteigwaaren einen orangefarbenen Theerfarbstoff, welcher sich nicht wie Curcuma und Nitrofarbstoffe mit Alkohol ausziehen liess. Derselbe ging dagegen bei der Behandlung mit einer Mischung von 10 Th. Alkohol und 1 Th. Salzsäure in Lösung. Das Filtrat besass eine tieforangerothe Farbe die beim Eindampfen in Rosenroth überging. Nach einiger Zeit färbte sich auch der Rand des Filters und der nicht ausgewaschene Rückstand rosenroth. Ammoniak verändert die Farbe des Auszuges in Goldgelb. Der Farbstoff färbt Wolle schmutziggelb, mit Säuren rosenroth. Das gepulverte Material wird durch Salzsäure ebenfalls rosenroth gefärbt. Der Farbstoff scheint danach mit einer von Geissler und Crampton[4]) beschriebenen Butterfarbe identisch zu sein.

Früchte und Fruchtsäfte.

Ueber den Pentosangehalt des Obstes und anderer Vegetabilien berichtete Wittmann[5]). Die Bestimmung geschah nach der

1) Schweiz. Wchschr. f. Chem. u. Pharm. 1901, 330.
2) Ztschr. f. Unters. d. Nahr. u. Genussm. 1901, 145.
3) Ber. d. landw. Versuchsstat. Connectic. 1901, 196: Ztschr. f. Unters. d. Nahr.- u. Genussm. 1902, 671. 4) Journ. Amer. Chem. Soc. 1898, 110.
5) Chem. Ztg. 1901, Rep. 132.

Councler'schen Methode in der Modification von Tollens und Krüger. Das Kernobst enthält einen Pentosangehalt von im Mittel 1,2 %; dabei ist bemerkenswerth, dass die cultivirten Früchte, z. B. der veredelte Quittenapfel, bedeutend weniger Pentosane enthalten, als die wildwachsenden. Bei dem Steinobste beträgt der Pentosangehalt im Mittel 0,7 %. Die Schaale der Wallnuss ist ca. viermal reicher als der Kern. Bei den Beerenfrüchten ist der Pentosangehalt sehr wechselnd, beim Wachholder mit 6 % am höchsten, dann folgt die Himbeere, dann die Brombeere, am niedrigsten ist er bei der Johannisbeere und Weintraube. Es besteht eine gewisse Proportion zwischen Pentosan- und Rohfasergehalt, mit steigendem Rohfasergehalte steigt auch der Pentosangehalt. Die Gemüsearten haben einen mittleren Pentosangehalt von 0,5 bis 1,5 %, Blätterkohl, Meerettig, Sellerie etwas mehr. Auffallend arm sind Wasserrübe, Gurke und Zwiebel. Champignon und Steinpilz enthalten auch nur sehr geringe Mengen. Sehr reich ist Weizenkleie und Leinkuchen.

Analysen von Erdbeeren wurden von G. W. Shaw[1]) mitgetheilt. Verf. untersuchte 9 verschiedene Sorten und erhielt folgende Resultate: Das Gewicht jeder Frucht schwankte zwischen 2,39 u. 18,33 g; Fruchtfleisch 94,74—97,59 % der ganzen Frucht; Invertzucker 3,07—5,44 %; Rohrzucker 0,62—1,59 %; Gesammtzucker 4,14—10,00 %; Säure (als Aepfelsäure berechnet) 0,19 bis 1,08 %; Wasser 81,7—91,52 %; organische Stoffe 8,15—17,91 %; Asche 0,33—0,66 %. Eine Durchschnittsprobe der Asche aller Erdbeeren enthielt 39,86 % Kali, 13,99 % Phosphorsäure und 4,2 % Kalk.

Natürlicher Gehalt der Erdbeeren an Salicylsäure. L. Portes und A. Desmouillères[2]) haben festgestellt, dass die Erdbeeren von Natur aus Salicylsäure und zwar wahrscheinlich in Form des Methylesters enthalten. Man kann daher beim Vorhandensein von Salicylsäure in Erdbeersaft, Erdbeerconfitüren und dergl. nicht ohne weiteres annehmen, dass die Salicylsäure als Conservirungsmittel zugesetzt worden ist.

Künstlich gefärbte *Erdbeermarmelade* wurde von H. Schlegel[3]) beobachtet. Dieselbe enthielt einen rothen Azofarbstoff. Ebenfalls erwiesen sich von vier Proben eingekochter *Preisselbeeren* drei Proben als künstlich gefärbt.

Preisselbeeren nach Hausfrauenart[4]). Unter dieser Bezeichnung hatte eine Conservenfabrik ein Compot in den Handel gebracht, welches grössere Mengen Stärkesyrup und Mohrrüben enthielt. Nach einem Entscheid des Landgerichts in Stettin ist hierin keine Nahrungsmittelverfälschung zu erblicken, da unter der Bezeichnung „nach Hausfrauenart" angezeigt werden sollte, dass nicht reine Preisselbeeren vorlägen, zumal Hausfrauen diesem

1) Exper. Stat. Rec. 1901, 445; Ztschr. f. Unters. d. Nahr.- u. Genussm. 1901, 701. 2) Journ. Pharm. et Chim. 1901, S. 342.

3) Bericht über die Thätigkeit der städt. Unters.-Anstalt f. Nahr.- u. Genussm. zu Nürnberg 1900. 4) Ztschr. f. öffentl. Chem. 1901, 211.

Compot häufig einen Zusatz von Aepfeln und Birnen machten. Es könne von dem Fabrikanten nicht verlangt werden, dass er seinen Abnehmern mittheilte, worin dieser Zusatz bestehe, er hätte vielmehr das Recht, den letzteren als Fabrikationsgeheimniss zu betrachten. Auch hätte der billige Preis des Compots auf ein nicht reines Fabrikat schliessen lassen müssen.

v. L. H.[1]) untersuchte *eingemachte Reine-Clauden, welche als Tyroler Früchte* in den Handel kommen. Dieselben besassen eine grasgrüne Färbung und erwiesen sich als stark gekupfert. Durch Auslaugen mit Wasser und nachherige Zerstörung des Fruchtfleisches mit Salzsäure und chlorsaurem Kalium und weiteres Verfahren in üblicher Weise gelang es dem Verfasser aus 35 g Fruchtfleisch (ohne Kerne) 6 mg Kupfer zu isoliren. Diese Menge entspricht 0,1355 g Kupfer für 1 kg Fruchtfleisch.

Glyceringehalt getrockneter zuckerhaltiger Früchte; von A. Schmid[2]). Verf. fand in verschiedenen getrockneten Zwetschen, Aprikosen und Kirschen Glycerin, dessen Menge anscheinend dem Alter der Früchte proportional war. Verf. vermuthet, dass dieses Glycerin allmählich durch Gährung entstanden ist. In zweijährigen gedörrten Zwetschen waren 0,18 % Glycerin enthalten. Alkohol war nicht nachweisbar, wohl aber aldehydartige Verbindungen.

Zur Ermittelung des Rohrzuckergehaltes in eingemachten Früchten, die unter Verwendung von Stärkezucker verzuckert oder in Zuckerauflösungen eingemacht worden sind, hat der Bundesrath auf Grund eines Beschlusses vom 29. Juni d. J. eine neue Anweisung erlassen: Der Inhalt der für die Untersuchung entnommenen Gefässe wird in einen grossen Trichter, in welchem sich ein Porcellansieb befindet, entleert. Man lässt die Zuckerlösung möglichst gut abtropfen und nimmt darauf, falls bei Steinobst die Steine vor dem Einmachen nicht entfernt worden waren, deren Entfernung vor. Die Steine werden gewogen und ihr Gewicht von dem Gesammtgewichte der Conserven abgezogen. Um einen gleichmässigen Brei zu erzielen, lässt man die so vorbereitete Masse mehrere Male durch eine Fleischhackmaschine gehen, fügt alsdann die Zuckerlösung hinzu und schickt das Ganze noch 4 bis 5 Mal durch die Maschine. 200 g des so erhaltenen Breies werden mit destillirtem Wasser auf 1 Liter verdünnt. Man lässt die Mischung unter häufigem Umschütteln 24 Stunden an einem kühlen Ort stehen und filtrirt nach dem letzten Absetzen 200 cc durch ein grosses Faltenfilter. Handelt es sich um glasirte oder kandirte Früchte, so werden diese unter sinngemässer Abänderung in gleicher Weise für die Untersuchung vorbereitet. — Bestimmung des reducirenden Zuckers. 100 cc des Filtrats werden auf 500 cc verdünnt; für gewöhnlich reicht dieser Grad der Verdünnung für die Ausführung der Bestimmung des reducirenden

1) Pharm. Weekbl. 1901, 17.
2) Jahresber. d. chem. Unters.-Labor. Augsburg 1901; Ztschr. f. Unters. d. Nahr.- u. Genussm. 1901, 702.

Zuckers aus. Will man sich darüber Sicherheit verschaffen, so kocht man als Vorprobe 20 cc Fehling'sche Lösung zwei Minuten lang mit 10 cc des verdünnten Filtrats; wird dabei nicht alles Kupfer reducirt, so ist die Verdünnung hinreichend. Im anderen Falle müssen 250 cc des verdünnten oder 50 cc des ursprünglichen Filtrats auf 500 cc aufgefüllt werden. Mit dieser Verdünnung wird alsdann in allen Fällen die Ausführung der Bestimmung des reducirenden Zuckers möglich sein. In einem Erlenmeyer'schen Kolben werden 50 cc Fehling'scher Lösung mit 25 cc Wasser verdünnt und zu dieser Mischung 25 cc der in der beschriebenen Weise vorbereiteten Zuckerlösung gegeben. Danach wird die Flüssigkeit zum Sieden erhitzt und nach dem Beginne des lebhaften Aufwallens noch genau zwei Minuten im kräftigen Sieden erhalten. Nach dem Zusatze von 100 cc ausgekochtem und wieder abgekühltem Wasser filtrirt man das ausgeschiedene Kupferoxydul unter Anwendung einer Saugpumpe sofort durch ein gewogenes Asbestfilterröhrchen und wäscht letzteres mit heissem Wasser, zuletzt mit Alkohol und Aether aus. Nach dem Trocknen erhitzt man dasselbe unter gleichzeitigem Durchsaugen von Luft, bis das Kupferoxydul in schwarzes Kupferoxyd übergegangen ist, lässt erkalten, verbindet das erkaltelte Röhrchen alsdann mit einem Wasserstoffentwicklungsapparate, leitet trocknes und reines Wasserstoffgas hindurch und erhitzt gleichzeitig das Kupferoxyd mit einer kleinen Flamme, bis dieses vollkommen zu metallischem Kupfer reducirt ist. Dann lässt man im Wasserstoffstrom erkalten und wägt. — Bestimmung des Gesammtzuckers. Man bring 50 cc des ursprünglichen Filtrats in ein Kölbchen von etwa 100 cc Inhalt, fügt 25 cc Wasser und 5 cc Salzsäure vom spezifischen Gewicht 1,19 hinzu und erwärmt den Inhalt des Kolbens 5 Minuten hindurch auf 67 bis 70°; da das Anwärmen $2^1/_2$—5 Minuten dauern kann, wird die ganze Arbeit $7^1/_2$—10 Minuten in Anspruch nehmen. Das Erwärmen muss auf jeden Fall nach 10 Minuten beendet stin. Man spült hierauf den Inhalt des Kölbchens sofort in einen Messkolben von 1 Liter Inhalt, neutralisirt annähernd mit einer Natriumkarbonatlösung, welche 10 g trocknes Natriumkarbonat im Liter enthält, und füllt bis zur Marke auf. Diese Lösung dient zur Bestimmung des Gesammtzuckers, welche unter Verwendung von 25 cc der Lösung genau nach der weiter oben gegebenen Vorschrift erfolgt. — Die Berechnung geschieht unter Zuhülfenahme der für Invertzucker und eine Kochdauer von 2 Minuten berechneten Wein'schen Tabelle. Bezeichnet man mit a die Gramm reducirenden Zucker, welche vor der Inversion mit Salzsäure in 100 g des Breies gefunden wurden, mit b die Gramm reducirenden Zucker, welche nach der Inversion in 100 g des Breies gefunden wurden, so ist $x = 0{,}95\,(b—a)$ = der Menge Rohrzucker in Gramm, welche in 100 g des Breies enthalten war[1]).

Ueber Fruchtsäfte (besonders Himbeersaft) und deren Unter-

---

1) Pharm. Ztg. 1901, 628.

suchung; von Ed. Spaeth[1]). Bereits früher hat Verf. darauf hingewiesen, dass die naheliegende und ja auch bekannte, aber doch zu wenig beachtete Verfälschung des Himbeersyrups, die Verwendung eines manchmal in ausserordenlichem Maasse mit Wasser verdünnten Rohsaftes viel häufiger gehandhabt wird, als man glaubt. Während andere fremde Zusätze, seien es Farbstoffe, Ersatzmittel für Zucker oder Conservirungsmittel, ganz abgesehen von Kunsterzeugnissen überhaupt, die ja leicht von echten Säften unterscheidbar sind, sich nicht dem Nachweis entziehen können, ist die in Rede stehende Art der Verfälschung keineswegs so einfach, als es den Anschein haben könnte, erkennbar. Um diese Fälschung mit Sicherheit nachweisen zu können, hat Verf. eine grosse Reihe von Untersuchungen reinen Himbeersaftes (Succus) und reinen nach dem D. A.-B. hergestellten Himbeersyrupes vorgenommen. Er fand, dass für die Beurtheilung von Himbeersyrupen folgendes zu beachten ist. In reinen Himbeersyrupen beträgt der Gehalt an Mineralbestandtheilen nicht unter 0,20 g, die zur Neutralisation der alkalischen Reaction der Asche erforderliche Säuremenge, auf cc N.-Säure berechnet, nicht unter 2 cc für 100 g. — Zur Untersuchung verascht man in bekannter Weise 20 – 50 g Fruchtsaft, giebt zur Asche, nachdem dieselbe gewogen ist, 5 cc N.-Schwefelsäure, spült mit heissem Wasser in ein Becherglas, erhitzt schwach 5—10 Minuten, nachdem man zur Verhütung des Stossens eine Platinspirale zugegeben hat und titrirt nach dieser Zeit die nicht verbrauchte Säure mit N.-Kalilauge zurück. Der Gehalt an Asche schwankt in reinen Himbeersyrupen von 0,20 bis 0,32 %, die Alkalität betrug 2,2—3,3 cc N.-Säure; im Rohsaft (Succus) bewegte sich der Aschengehalt zwischen 0,35—0,68 %, die zur Neutralisation nöthige Säuremenge zwischen 5,6—7,6 cc. Mit Wasser verdünnte Syrupe hatten einen Aschengehalt von 0,1 – 0,19 % und einen Säureverbrauch von 0,75—2,0 cc. Es müssen hiernach diese Bestimmungen als ausschlaggebend zur Erkennung der in Frage stehenden Fälschung herbeigezogen werden. Was den Säuregehalt des reinen Himbeersyrupes anbetrifft, so ist diesem ebenfalls für die Beurtheilung ein gewisser Werth beizumessen; es muss dieser Befund aber durch die vorgenannten Untersuchungsergebnisse bestätigt werden. Reine Himbeersuccus verbrauchten 18,0 bis 33,6 cc N.-Kalilauge zur Neutralisation, reine Himbeersyrupe 6,4 bis 12,5 cc. Der Extractrest liegt bei reinen Säften nicht unter 1,3, bei gefälschten Waaren sinkt er unter 1,3, falls nicht ein Zusatz von Stärkesyrup stattgefunden hat. Bei der Bestimmung des Extractrestes stellt man am zweckmässigsten den Gesammtzuckergehalt als Invertzucker in Rechnung und bringt diesen von dem erhaltenen direct bestimmten Extracte in Abzug. Dieser Bestimmung allein kommt aber eine ausschlaggebende Bedeutung nicht zu. Ein niedriger Säuregehalt, ein Gehalt an zuckerfreiem Extract unter 1,3, vor allem aber ein Aschengehalt unter 0,2 g und ein

1) Ztschr. f. Unters. d. Nahr.- u. Genussm. 1901, 97.

geringerer Säureverbrauch für die Asche als 2 cc N.-Säure sprechen deutlich für die Verwendung eines durch Wasserzusatz gefälschten Himbeerrohsaftes zur Darstellung des Syrups.

In einer weiteren Abhandlung berichtete E. Spaeth [1]) über die *Polarisation und den Nachweis der Ersatzstoffe des Zuckers in Himbeersaft.* Alle nach dem D. A.-B. hergestellten Himbeersäfte zeigen bei der Polarisation ihrer 10 %igen invertirten Syruplösung eine Linksdrehung von 2°2′—2°44′, also eine Drehung, die sich in nur engen Grenzen bewegt; eine hohe Rechtsdrehung lässt das Vorhandensein von Stärkesyrup oder noch reichlich vorhandenem Rohrzucker, also Syrupe erkennen, die entweder mit Stärkesyrup verfälscht oder nicht lange genug mit Zucker eingekocht worden sind. Bei der Bestimmung der Polarisation verfährt man in der bei der Weinuntersuchung vorgeschriebenen Weise. Am besten verwendet man 25 cc der 20 %igen Syruplösung, die man beinahe neutralisirt, giebt 5 cc Bleiessig und etwas Thonerdehydrat hinzu, füllt auf 50 cc auf und filtrirt nach dem Umschütteln. Vom Filtrate werden 25 cc mit 2,5 cc einer gesättigten Natriumphosphatlösung versetzt und das Filtrat polarisirt. Zur Polarisation nach der Inversion versetzt man 25 cc der gleichen Syruplösung mit 2,5 cc einer 20 %igen Salzsäure, erwärmt im Wasserbade bei 62° 10—15 Minuten lang unter Umschütteln, giebt nach dem Abkühlen 2,5 cc einer auf die Salzsäure eingestellten Kalilauge hinzu und verfährt wie üblich. Zur Vergährung werden 20 cc Saft mit etwa 150 cc Wasser und einigen Grammen Presshefe, die mit Wasser angerührt worden war, versetzt und 48 Stunden in den Brutschrank gegeben. Man füllt auf 200 cc auf, dampft 100 cc Filtrat auf etwa 40° ein, giebt 5 cc Bleiessig hinzu, füllt auf 50 cc auf, versetzt 25 cc mit 2,5 cc Natriumphosphatlösung, filtrirt und polarisirt. Erwähnt sei, dass in genügender Menge Bleiessig zugesetzt werden muss, da sonst äpfelsaure Salze in Lösung bleiben können, die die polarimetrischen Ergebnisse beeinflussen. — Was den *Nachweis von Saccharin* angeht, so erfolgt die Abscheidung am besten aus dem mit Phosphorsäure angesäuerten verdünnten Fruchtsyrupe durch Ausschütteln mit Aether-Petroläther, den man von der Saftlösung trennt und abdestillirt. Den mit Wasser aufgenommenen Destillationsrückstand prüft man durch den Geschmack. Bei Abwesenheit von Salicylsäure kann man das Saccharin mittelst der Salicylsäure-Reaction nachweisen, andernfalls verfährt man nach der für den gleichen Zweck in der amtlichen Anweisung zur Untersuchung des Weines angegebenen Methode. Die Reaction mit Resorcin und Schwefelsäure ist ganz unbrauchbar, da die organischen Säuren, auch die Ausschüttelungsrückstände aus reinen Säften ebenfalls die Reaction geben. — *Dulcin* wird nach Morpurgo nachgewiesen, indem man 200 cc verdünnten Saft (1:3) mit 10 g Bleicarbonat und etwas Sand auf dem Wasserbade zur Extractconsistenz eindampft. Den Rückstand behandelt man mehrmals

1) Ztschr. f. Unters. d. Nahr.- u. Genussm. 1901, 920.

mit Alkohol, trocknet die Lösung ein, extrahirt mit Aether, filtrirt und destillirt den Aether ab. Der Rückstand schmeckt süss, wenn Dulcin vorhanden ist. Erhitzt man einen Theil des Aetherrückstandes mit 2—3 Tropfen Phenol und ebenso viel Schwefelsäure kurze Zeit zum Sieden, giebt nach dem Erkalten den Inhalt des Röhrchens in ein mit einigen Cubiccentimetern Wasser gefülltes anderes Reagensröhrchen, so entsteht beim vorsichtigen Ueberschichten der erkalteten Mischung mit Ammoniak oder Natronlauge an der Berührungsstelle der beiden Flüssigkeiten eine violettblaue bezw. rein blaue Zone. — Verf. bespricht dann weiter den *Nachweis von Conservirungsmitteln.* Von diesen kommt wohl am häufigsten die *Salicylsäure* zur Anwendung. Verf. empfiehlt zum Nachweis der letzteren das von W. Fresenius und L. Grünhut abgeänderte Freyersche Verfahren. Die Salicylsäure wird durch Chloroform gewonnen und aus diesem mit alkalischem Wasser ausgeschüttelt. Die Lösung wird zur quantitativen Bestimmung verwendet nach dem Verfahren, welches Koppeschar für die Phenolbestimmung angab. Nach den Versuchen von Spaeth bewährt sich zum Ausschütteln der Salicylsäure am besten ein Gemisch von 3 Theilen leicht siedendem, frisch destillirtem Petroläther und 2 Theilen Chloroform. Nach vorsichtigem Abdestilliren des letzteren löst man nochmals in wenig Chloroform, filtrirt in ein gewogenes Kölbchen, wäscht mit Chloroform nach, destillirt ab, verjagt den Rest des Chloroforms durch vorsichtiges Einblasen von Luft, trocknet kurze Zeit auf dem Wassertrockenschranke, dann 2 Stunden über Schwefelsäure und wiegt. — *Benzoësäure* wird nach Meissl bestimmt, indem man die mit Sand eingedampfte Saftlösung nach dem Ansäuern mehrere Male mit Aether auszieht, diesen verdunstet, den Rückstand durch mehrmaliges Auflösen in Wasser und wiederholte Extraction mit Aether reinigt. Alkohol befindet sich im Succus immer, gegen die Conservirung mit demselben sind Bedenken nicht zu erheben. — *Borsäure* wird nach Jörgensen bestimmt. Zur *Isolirung der Fruchtäther,* natürlicher sowohl wie künstlicher, sind verschiedene Vorschläge gemacht und Verfahren empfohlen worden, die wohl auch zum Ziele führen würden, wenn dieselben nicht in ausserordentlicher Verdünnung zur Anwendung kämen. Hier ist Geruch und Zunge des Practikers für die Beurtheilung maassgebend. — Die in den Himbeeren vorhandenen *Säuren* bestehen vorwiegend aus Aepfelsäure; vorhanden sind noch geringe Mengen Citronensäure und in Spuren die sonstigen beim Gährungsprocesse entstandenen organischen Säuren. Der Nachweis von Wein- und Citronensäure braucht nicht erörtert zu werden, bemerkt sei nur, dass selbst ganz tadellose Himbeersyrupe Weinsteinfällungen in grösserem Maasse geben können, da dem Rohsaft nicht selten zur Erhöhung der Farbe etwas Weinsäure zugesetzt wird. Durch Bestimmung anderer wesentlicher Bestandtheile (Asche, Alkalität dieser etc.) wird man eine Fälschung unschwer erkennen. — Nach des Verf. Erfahrungen und Beobachtungen wird man an einen reinen Himbeersyrup folgende Anforderungen zu

stellen haben: 1. Der Himbeersyrup soll klar, von kräftig rother Farbe und dem charakteristischen Himbeergeruch und Geschmack sein, welche Eigenschaften besonders bei dem Verdünnen des Saftes mit Wasser hervortreten. — 2. Fremde Farbtsoffe, Pflanzen- wie Theerfarbstoffe, dürfen nicht vorhanden sein; auch Conservirungsmittel darf ein reiner Syrup nicht enthalten; ein ordentlich zubereiteter Himbeersyrup hält sich auch ohne Conservirungsmittel jahrelang vorzüglich. — 3. Reiner Himbeersyrup muss einen Aschengehalt von mindestens 0,2 g besitzen; zur Neutralisation der alkalischen Reaction der Asche dürfen nicht weniger als 2 cc N.-Säure verbraucht werden; unter diesen Zahlen gefundene Werthe, ferner ein niedriger Gehalt an Säure und ein Gehalt an zuckerfreiem Extract unter 1,3 sprechen deutlich für die Verwendung eines durch Wasserzusatz gefälschten Himbeerrohsaftes bei der Syrupbereitung. — 4. Ersatzstoffe des Rohrzuckers (Stärkesyrup, Saccharin und andere künstliche Süssstoffe) dürfen nicht vorhanden sein. Die Polarisation vor und nach der Inversion in 10 %iger Lösung giebt sicheren Aufschluss, ob mit der vorschriftsmässigen Zuckermenge eingekochter Saft vorliegt. — 5. Die für die Prüfung des Himbeersyrups angegebene einzige Probe des D. A.-B., die Ausschüttelung mit Amylalkohol, reicht für die Zwecke der Prüfung, ob reiner Syrup vorliegt, nicht aus; es ist das Verfahren des Ausfärbens der künstlichen Farbstoffe mit Wolle, wie auch der vom Verf. angegebene Prüfungsgang auf die hauptsächlichsten Pflanzenfarbstoffe nicht zu entbehren; endlich sollte noch wenigstens die Bestimmung der Asche und die der Alkalität derselben für die Frage gefordert werden.

Nachweis von Weinsäure in Citronensäften (Syrupen) und Anhaltspunkte zur Beurtheilung derselben. Nach E. Spaeth [1]) hat bei der Prüfung und Beurtheilung des Citronensaftes auf Reinheit nur die Bestimmung zugesetzter Weinsäure Werth. Ist ein Zusatz von Citronensäure verwendet worden, so giebt keineswegs die quantitative Bestimmung derselben, wohl aber die der Mineralstoffe und der Alkalität derselben sichere Anhaltspunkte. Zum Nachweis von Weinsäure in Citronensäften empfiehlt Spaeth folgende Methode; 10 cc Saft werden mit Wasser zu 50 cc verdünnt, mit 50 cc Alkohol und 5 bis 10 cc Bleizucker versetzt, um die organischen Säuren als Bleisalze abzuscheiden. Der Bleiniederschlag wird auf einem Filter gesammelt, mit verdünntem Alkohol ausgewaschen und in einen Erlenmeyer'schen Kolben gespült. Letzterer ist mit einem doppelt durchbohrten Kork verschlossen, in dessen einer Bohrung ein bis auf den Boden reichendes, rechtwinkelig gebogenes Glasrohr sich befindet, während in der anderen Oeffnung des Korkes ein ebensolches Rohr angebracht ist, das unterhalb des Korkes abgeschnitten ist. Man giebt nun etwas groben Sand in den Kolben, um durch Schütteln die Bleifällung zu zertheilen und leitet darauf Schwefelwasserstoff ein.

1) Ztschr. f. Unters. d. Nahr. u. Genussm. 1901, 529.

Den überschüssigen Schwefelwasserstoff entfernt man sofort wieder vermittelst Durchsaugens eines kräftigen Luftstromes, filtrirt vom ausgeschiedenen Bleisulfid ab und wäscht den Filterinhalt mit heissem Wasser aus. Man erhält nun ein wasserhelles Filtrat, welches man auf 10 cc eindampft. Dasselbe wird nun am besten mit Normal-Kalilauge neutralisirt, mit 2,5 cc Eisessig, 2 cc einer 20 %igen Kaliumacetatlösung und 40 cc einer 20- bis 25 %igen Kaliumchloridlösung versetzt, worauf man durch Reiben mit dem Glasstab die Abscheidung des Weinsteins einleitet; alsdann werden noch 50 cc 96 %igen Alkohols zugegeben, das Ganze abermals tüchtig durchgerührt und 12 bis 18 Stunden stehen gelassen. Nach dieser Zeit wird auf einem Filter oder auf einem Asbestfilter der abgeschiedene Weinstein abfiltrirt, Becherglas und Filterrückstand zweimal mit verdünntem 50 %igen und dann mit absolutem Alkohol ausgewaschen, in heissem Wasser gelöst und titrimetrisch bestimmt. — Bezüglich der Beurtheilung eines reinen Citronensaftes (Syrups) unter Zugrundelegung derselben Verhältnisse wie beim Himbeersyrup und unter Annahme von 0,4 g Gesammtasche für 100 cc Saft — die Zahl 0,4 g ist das Resultat aus dem Mittel mehrerer Analysen von reinem Syrup — würden für Citronensyrup 0,14 g Mineralstoffe in Frage kommen, die wiederum etwa 1,7 cc Normal-Säure zur Neutralisation der Alkalität erfordern würden. Werden daher Syrupe aus Säften, die mit Wasser oder Säurelösungen verdünnt sind, zur Syrupdarstellung verwendet, so werden andere als oben angegebene Zahlen sich ergeben.

Ueber die Empfindlichkeit einiger Verfahren zum Nachweis von Citronen- und Weinsäure; von G. Paris[1]). Verf. hat die Empfindlickeit der bekannten Methoden zum Nachweis der genannten Säuren in Fruchtsäften nachgeprüft und verglichen.

Ueber Citronensäfte des Handels; von R. Sendtner[2]). Ein besonderes Kennzeichen der Reinheit eines Citronensaftes bietet nach den Untersuchungen des Verf's. der Gehalt an Mineralbestandtheilen (Asche) und deren Alkalität, ferner ein nicht unbeträchtlicher Gehalt an Fehling'scher Lösung reducirenden Bestandtheilen (Zucker) bezw. an einem nach Abzug von Citronensäure und Asche verbleibenden Extractreste. Bei Säften, welche conservirende Zusätze (Alkohol, Zucker, Salicysäure u. dergl.) enthalten, unterliegen die Verhältnisse der angegebenen Bestandtheile bis zu einem gewissen Grade Veränderungen. Aus den gesammten bisher bekannt gewordenen Analysen von reinen Citronensäften ergiebt sich, dass dieselben bei einem specifischen Gewichte von 1,034—1,039 gegen 8—10 % Extract aufweisen, wovon 6—9 % auf Citronensäure und 0,3—0,5 % auf Mineralbestandtheile entfallen. (Nach Untersuchungen von Oliveri und Guerrieri soll ein Aschengehalt von 0,2 % auch noch normal sein.)

Ueber den Nachweis von Kirschsaft in anderen Fruchtsäften,

1) Ztschr. f. Unters. d. Nahr.- u. Genussm. 1901, 160.
2) Ztschr. f. Unters. d. Nahr.- u. Genussm. 1901, 1133.

insbesondere im Himbeersaft, sowie von Kirschwein im Rothwein; von Karl Windisch [1]). Verf. macht darauf aufmerksam, dass das Vorhandensein von Blausäure in den Destillaten vergohrener Kirschen (Kirschbranntwein), welches von Langkopf zum Nachweis des Kirschsaftes vorgeschlagen wurde, schon lange bekannt gewesen ist. Entgegen der Annahme von Kaupitz, dass in solchen Kirschsäften, die mit Ausschluss der Kerne hergestellt sind, keine Blausäure enthalten sei, konnte Verfasser feststellen, dass auch in dem Fruchtfleische aller von ihm untersuchter Kirschsorten die Elemente der Blausäure (jedenfalls als Amygdalin) enthalten waren und dass deshalb auch ein ohne Kerne hergestellter Kirschsaft Blausäure enthalten muss. Aehnlich liegen die Verhältnisse bei allen Steinobstarten. Die Möglichkeit, dass ein Kirschsaft, welcher als Rohsaft nur Spuren Blausäure enthalten hat, später frei von Blausäure ist, kann nach Untersuchung des Verf.'s dann eintreten, wenn der Saft längere Zeit mit Zucker gekocht wird. Ein solcher Fall wird aber nur selten vorliegen, und der Nachweis von Kirschsaft in anderen Säften auf Grund der Blausäurereaction lässt sich deshalb in den allermeisten Fällen sicher erbringen. Die Ausführung der Probe geschieht am einfachsten in folgender Weise: Man destillirt von 20—30 cc Fruchtsaft unter guter Kühlung etwa 2 cc ab, versetzt das Destillat mit einem Tropfen Guajaktinctur (erhalten durch Ausziehen von Guajakholzspänen mit Alkohol von etwa 50 Vol.-%) und einem Tropfen stark verdünnter Kupfersulfatlösung. Eine auftretende Blaufärbung zeigt Blausäure an. Ist die Reaction undeutlich so setzt man nach dem Vorschlage von A. Aé etwas Chloroform hinzu und schüttelt um. Das Chloroform nimmt dann den blauen Farbstoff auf. Besondere Vorsicht bei der Beurtheilung eines Blausäurehaltigen Himbeersaftes empfiehlt Verf. in den Fällen, wo derselbe in Ladengeschäften offen und nicht in einzelnen Flaschen verkauft wird, da es hier vorkommen kann, dass mit demselben Messgefäss, mit welcher der Himbeersaft abgemessen wird, auch Kirschsaft abgemessen wurde, ohne dass eine Reinigung stattfand Auf diese Weise können Spuren von Blausäure in den Himbeersaft hineingelangen.

Ueber die Zusammensetzung gewisser Fruchtsäfte, die zur Herstellung von Confituren, Syrupen etc. dienen; von Truchon und Martin-Claude [2]).

Zucker, Honig und andere Süssstoffe.

Alkalitätsbestimmung in Rohrzucker. Vom 1. Januar 1901 ab soll in den Attesten der deutschen Handelschemiker stets bemerkt werden, ob die untersuchten Zucker „alkalisch" sind oder nicht, da bei saurer Reaction fortan 0,25 % vom Rendement abzusetzen sind (abgesehen vom Abzuge für etwa vorhandenen Invertzucker !). Zur Ausführung der Bestimmung benöthigt man nach M. Herz-

1) Ztschr. f. Unters. d. Nahr.- u. Genussm. 1901, 817.

2) Ann. chim. anal. 1901, 85; Ztschr. f. Unters. d. Nahr.- u. Genussm. 1901, 703.

feld [1]): 1. Eine Lösung von Phenolphthaleïn in 90%igem Alkohol 1:30. — 2. Neutrales Wasser: Zu 10 Liter destillirtem Wasser setzt man 5 cc obiger Phenolphthaleïnlösung und darauf soviel Natronlauge (vgl. 4), dass dauernd schwache Rothfärbung eintritt (Haltbarkeit höchstens 2 Tage). Bei der Untersuchung füllt man einen 2 Liter Kolben zu $^2/_3$ mit diesem Wasser und neutralisirt mit der verdünnten Schwefelsäure (s. u. 3); auf 100 cc sollen von dieser höchstens 0,5 cc verbraucht werden. — 3. Verdünnte Schwefelsäure: Sie enthält 0,175 g H_2SO_4 in 1 Liter (z. B. 9964 cc Wasser + 46 cc Normal-Schwefelsäure), so dass 1 cc genau 0,0001 g Kalk-Alkalität entspricht. — 4. Natronlauge: Sie ist gegen die Schwefelsäure eingestellt, 1 Liter enthält 0,143 NaOH. — Ausführung: Man löst 10 g Zucker in einer Porcellanschaale in 100 cc neutralem Wasser, 2 Tropfen der Phenolphthaleïnlösung enthaltend (bei dunklen Zuckern entsprechend mehr). Tritt beim Lösen Rothfärbung ein, oder erfolgt mindestens auf Zusatz von wenig der Schwefelsäure ein Farbenumschlag, so ist der Zucker als „alkalisch" zu bezeichnen, anderenfalls als „sauer" oder „nicht alkalisch".

Ueber das Schönen des Colonialzuckers berichtete Thiele [2]) folgendes: Der Plantagenzucker wird in zwei Würfen gewonnen, und zwar zeigt das erste Produkt nach dem Abschleudern in der Centrifuge einen sehr schwach gelblich weissen Ton, der von geringem Bagassegehalte und hauptsächlich von dextrinartigen Verbindungen herrührt. Nach dem Trocknen zeigt jedoch der Zucker eine unansehnliche graue Färbung, die dem Werth der Waare Abbruch thut. Von vielen vorgeschlagenen Mitteln benutzt der Pflanzer nur zwei. Ursprünglich wurde Phosphorsäure angewendet, welche zugleich die Ausbeute an Krystallzucker erhöhen sollte. Aber es wird weder das letztere erreicht, noch zeigt der Zucker eine wesentliche Farbenänderung; höchstens stark gekalkter wird etwas verbessert. Das gebräuchlichste Mittel ist ein Zinnchlorürzusatz, das entweder als „tin-crystals" in der gewöhnlichen Form $SnCl_2 + 2H_2O$ oder als „rock-compound", hergestellt aus einer zur Trockne eingedampften Lösung von Zinnoxyd in Salpeter-Salzsäure, verwendet wird. Während des Kochens im Vacuum werden auf ca. 15000 kg 2,5 bis 5 kg rock-compound, in Wasser aufgeschwemmt, zugegeben und dann wird der Zucker in der Centrifuge noch mit einer Lösung „white-water" versetzt, die aus 60 g krystallisirtem Zinnchlorür in 8 kg Wasser besteht, und von der auf ca. 30 kg Zucker ungefähr 500 cc genommen werden. Der so hergestellte Zucker zeigt im auffallenden Lichte einen gelben Farbenton, die einzelnen Krystalle sind aber deutlich zerfressen. Die graue Farbe tritt aber nicht wieder auf. Um dieses verwerfliche Verfahren ausser Gebrauch zu bringen, hat Verfasser das Auramin, das salzsaure Imidotetramethyldiamibodiphenylmethan, versucht und sehr gute Resultate erhalten. Er verwendet auf

1) Deutsch. Zuckerinduarrie 1900, S. 1923; d. Chem. Ztg. 1901, Rep, 5.
2) Chem. Ztg. 1901, 563.

100 Liter Wasser 32 cc einer 12 proc. wässrigen Aufschwemmung und von dieser Lösung auf 30 kg geschleuderten Zucker 500 cc. Ein Ueberfärben oder Gesundheitsschädlichkeit ist bei der geringen Menge des angewendeten Farbstoffes nicht zu befürchten. Es dürfen allerdings keine Mineralsäuren in den Betrieb gelangen, da sich sonst das Auramin flockig ausscheidet. Der Zucker besitzt ein sehr gutes Aussehen.

Der wachsende Zuckerconsum und seine Gefahren; von G. v. Bunge[1]).

Beitrag zur Analyse von Zuckerwaaren; von G. Halphen[2]). Um zucker- und dextrinhaltige Flüssigkeiten zu klären und eine zur Polarisation geeignete Flüssigkeit zu erhalten, setzt man nach Angabe des Verf. zu der verdünnten Lösung Calciumcarbonat im Ueberschuss, nach 10 Minuten fügt man neutrales Bleiacetat hinzu, füllt auf 300 cc auf und filtrirt nach dem Umschütteln und Absetzenlassen. Ein Theil des klaren Filtrats dient dann zur Bestimmung des reducirenden Zuckers, ein anderer zur Polarisation, ein dritter wird invertirt. Weitere 50 cc werden bis auf 5 cc eingedampft, nach dem Abkühlen mit 0,5 cc Salzsäure versetzt und mit Alkohol ausgefällt.

Zinkstaub bei der Zuckeranalyse. Den zuerst von Diamant vorgeschlagenen Zinkstaub findet Xhonneux[3]) zum Entbleien und Entfärben mit Bleiessig geklärter Zuckerlösungen sehr brauchbar und empfiehlt, denselben auch bei der Ausführung von Inversions-Analysen und Invertzucker-Bestimmungen anzuwenden.

Eine gasvolumetrische Methode zur Bestimmung von Zucker hat E. Riegler[4]) ausgearbeitet. Dieselbe beruht darauf, dass Kupferoxydul bei Gegenwart von Alkali durch Hydrazinsulfat zu metallischem Kupfer reducirt wird, wobei eine entsprechende Menge Stickstoff aus dem Hydrazinsulfat frei wird. $N_2H_4H_2SO_4 + 2\,CuO_2 + 2\,NaOH = Na_2SO_4 + 2H_2O + 4Cu + 2N$. Der Stickstoff wird in einem Eudiometer aufgefangen und aus dem Gewicht desselben, welches aus den bekannten Tabellen entnommen wird, kann das Gewicht des Kupfers berechnet werden und hieraus dann die Menge des Zuckers. 1 Theil Stickstoff entspricht 90,7 Th. Kupfer.

Ueber die quantitative Bestimmung der Zuckerarten bei Gegenwart von Dextrin; von A. Bianchi[5]). Verf. hat das Verfahren von Wiley, sowie die von Soxhlet, von Sachsse und von Sieben angegebenen Methoden nachgeprüft und kommt zu dem Schlusse, dass bis jetzt keine der vorgeschlagenen Methoden, am wenigsten die von Sachsse angegebene und die in den Handbüchern der Chemie veröffentlichten die Aufgabe, Zucker bei Gegenwart von Dextrinen zu bestimmen zu lösen vermag.

Ueber ein Verfahren zur Bestimmung von Dextrose und Dex-

1) Ztschr. f. Biologie 1901, 155. Ztschr. f. Unters. d. Nahr.- u. Genussm. 1902, 73.
2) Ann. chim. analyt. 1900, 370. Ztschr. f. Unters. der Nahr.- u. Genussm. 1901, 314. 3) Sucre Belge 1900, 176; d. Chem. Ztg. 1901, Rep. 4.
4) D. Med. Wochschr. 1901, No. 20; Pharm. Ztg. 1901, 572 Abbildung.
5) Oesterr. Ung. Ztschr. f. Zucker-Ind.-Landw. 1900, 515; Ztschr. f. Unters. d. Nahr.- u. Genussm. 1901, 313.

trin in Handelsglykosen; von L. Lindet[1]). Das Verfahren beruht auf einer Bestimmung des Kohlenstoffes in den Glykosen und der Polarisation. Ungefähr 0,4 g des festen oder syrupförmigen Stärkezuckers werden mit Kupferoxyd verbrannt. Die Bestimmung ist genau, wenn die Summe der gefundenen Menge von Kohlenstoff und Wasser gleich dem Gewicht der angewendeten Menge ist, da Dextrose und Dextrin Kohlehydrate sind und der geringe Aschengehalt der Handelsglykosen nicht von Einfluss ist. Aus dem gefundenen Kohlenstoff kann dann die Menge Kohlenhydrat berechnet werden. Darauf löst man eine grössere Menge (etwa 5 g), deren Gesammtgehalt an Kohlehydrate man durch die Verbrennung festgestellt, hat in Wasser zu 100 cc auf und polarisirt. Die Grösse der Drehung ist gleich der Summe der durch die beiden drehenden Körper hervorgebrachten Drehung. Aus der Drehung und der gefundenen Menge Gesammtkohlehydrate lässt sich dann auf Grund der bekannten Drehungsvermögens der Dextrose $\alpha D = 52{,}5^{\circ}$ und des Dextrins $\alpha D = 195^{\circ}$ berechnen.

Ueber das Verfahren von Lindet zur Bestimmung von Dextrose und Dextrin in Handelsglykosen; von J. Meunier[2]). Verf. hat das Lindet'sche Verfahren dahin modificirt, dass er an Stelle der Bestimmung des Kohlenstoffs durch Elementaranalyse, die Bestimmung der Verbrennungswärme in der kalorimetrischen Bombe ausführt. Trockner Stärkezucker lässt sich mit Hülfe von Klavierdraht entzünden, Syrup mit Hülfe einiger Körnchen Naphthalin.

Eine von A. C. Hill[3]) angegebene Methode zur *Isolirung von Maltose aus Gemischen mit Glykose* beruht auf der Entfernung der letzteren durch Vergährung mittelst Sacharomyces Marxianus, welcher Maltose nicht vergährt. Eine Reinkultur derselben wird der sterilisirten Zuckerlösung welche, nicht mehr als 10% Zucker enthalten darf, zugesetzt, und die Gährung bei 25—29° unterhalten. Wenn die Gährung aufgehört hat, wird etwa 1 Minute lang auf 100° erhitzt und durch ein Thonfilter filtrirt. Dem Filtrat wird ein Drittel Alkohol zugesetzt und die Flüssigkeit unter vermindertem Druck im Kohlensäurestrom bei höchstens 60° zu einem dicken Syrup eingedampft. Die auskrystallisirende Masse wird durch Umkrystallisiren aus 80—85 %igen Alkohol gereinigt.

Zur Kenntniss des sogenannten Honigdextrins; von Ernst Beckmann[4]). Verf. hat eine Reihe verschiedener Dextrine auf ihr Verhalten bei der Behandlung mit Methylalkohol und Barytwasser untersucht um die Mengen der entstehenden Niederschläge zu vergleichen. Die erhaltenen Resultate waren folgende: In

---

1) Bull. Assoc. Chim. Sucr. et Destill. 1900, 294; Ztschr. f. Unters. d. Nahr.- und Genussm. 1901, 313.

2) Bull. Soc. Chim. 1901, 250; Ztschr. f. Unters. d. Nahr.- u. Genussm. 1901, 762.

3) Proc. Chem. Soc. 1901,45; Ztschr. f. Unters. d. Nahr.- und Genussm. 1901, 762.

4) Ztschr. f. Unters. der Nahr.- u. Genussm. 1901, 1065.

20%iger Lösung gaben Barytfällung: Dextrin puriss. Merck 104,9%. Dextrin technic. Merck 91,5%. Dextrin körnig Merck 86,45%. Dextrin Ph. G. I Merck 78,4%. Dextrin aus Stärkesyrup 41,3%. Dextrin aus Stärkezucker 29,3%. Dextrin aus Honig 8,18%. In ähnlichem Verhältniss stehen auch die Fällungen, welche mit Bleiessig und Methylalkohol erhalten werden. Auch hier giebt das Honigdextrin ganz bedeutend weniger Niederschlag als andere Dextrine. Für die Honiguntersuchung ist die Barytfällung im allgemeinen bequemer und geeigneter.

Säurezahl des Honigs. Die vom D. A. B. IV zugelassene Maximal-Säurezahl 28 für 10 g Honig ist nach den Helfenberger Annalen zu hoch angesetzt. Eine Säurezahl über 20 dürfte zu beanstanden sein [1]).

Gefärbter Honig. Von A. Bömer [2]). Verf. hatte einen Honig zu untersuchen, der abgesehen von der stark citronengelben Farbe im übrigen einem körnigen reinen Honig in Aussehen glich, aber nur einen schwachen Honiggeruch hatte. Die Untersuchung ergab folgende Zusammensetzung: Wasser 20,45%. Direct reducirender Zucker(Invertzucker) 75,47%. Nach der Inversion reducirender Zucker (Rohrzucker) 3,90%. Asche 0,13%. Polarisation der Lösung 1:10 im 200 mm-Rohr vor der Invesion 2,50%, nach der Inversion 2,9%. Die wässeriger citronengelbe Lösung wurde auf Zusatz von Salzsäure orangeroth, bei stärkerem Säurezusatz stärker roth. Ammoniak veränderte die Farbe nicht. Absoluter Alkohol nahm eine stark gelbe Färbung beim Schütteln mit dem Honig an, während der ungelöst bleibende Zucker weiss wurde. Dagegen blieb bei ungefärbtem reinem Heide-Honig von brauner Farbe unter denselben Verhältnissen der Alkohol vollkommen farblos, der Zucker behielt seine ursprüngliche Farbe. Die Arata'sche Wollprobe — 10 g Honig wurden in 50 cc Wasser gelöst, mit 10 ccm 10%iger Kaliumbisulfatlösung versetzt und der Wollfaden in dieser Flüssigkeit 10 Minuten lang gekocht — lieferte einen stark citonengelben Wollfaden, dessen Farbe durch Ammoniak nicht verändert wurde. Beim Eintauchen in verdünnte Salzsäure wurde der Faden karminroth. Aehnliche Beobachtungen hat C. Baumann in Recklinghausen gemacht. Der Fabrikant, eine Zuckerraffinerie — lieferte diese Waare als „gelben Kandishonig", hergestellt aus bestem deutschen Naturhonig und Kandiszucker.

Ueber gefärbten und gefälschten Honig; von Heckmann [3]). Eine ähnliche Beobachtung wie die von Bömer mitgetheilte, machte auch Verf. Der Honig zeigte eine lebhafte citronengelbe Farbe und lieferte bei der Ausfärbung auf Wolle einen echt citronengelb gefärbten Faden. Durch verdünnte Mineralsäuren (nicht durch organische Säuren) ging die Farbe in Karminroth, durch Alkalien wieder in Gelb über. Verf. hält den Farbstoff für eine Sulfosäure

1) Helfbg. Ann. 1900.
2) Ztschr. f. Unters. d. Nahr.- u. Genussm. 1901, 364.
3) Ztschr. f. Unters, d. Nahr.- u. Genussm. 1901, 543.

eines Azofarbstoffes, vielleicht Metanilgelb. Der Honig wurde wegen der künstlichen Färbung beanstandet und es fand eine Verurtheilung des Verkäufers statt.

Ueber Honig von citronengelber Farbe. Von H. Ley[1]). Bei Naturhonigen mit citronengelber Farbe fand Ley, dass die Bienen den Honig vorwiegend aus den Blüthen von Raps, Raps und Linde, Wiesenklee, sowie von Erbsen und Bohnen gesammelt hatten. Es handelt sich in solchen Fällen im besonderen um Schleuderhonig, der Presshonig ist dunkler. Die wässerige Lösung citronengelber Honige zeigt dieselbe Farbe, doch mit einem Stich ins Grünliche. Mit Salzsäure versetzt, zeigt die wässerige Lösung des Honigs nach längerem Stehen oder beim Erhitzen sofort eine Rothfärbung, die mit der Zeit dunkelroth wird. Diese Farbenerscheinung zeigen sämmtliche Naturhonige. In Aether geht der Farbstoff nicht über, wohl aber in Alkohol. Beim Erwärmen scheidet sich aus der alkoholischen Lösung der Zucker weiss ab. Die Arata'sche Wollprobe lieferte einen deutlich gelb gefärbten Faden, dessen Farbe nicht auswaschbar war. Durch Salzsäure oder Ammoniak änderte sich die Farbe in der Kälte nicht; beim Erwärmen mit Salzsäure wurde der Faden karmoisinroth, mit Ammoniak trat keine Veränderung ein. Verf. schliesst hieraus, dass bei der Prüfung citronengelb gefärbter Honige auf künstliche Färbung besonders darauf zu achten ist, dass jede höhere Temperatur ausgeschlossen und die Beobachtung der Farbenreactionen sofort vorgenommen wird, da sonst echte Proben in den Verdacht gerathen können, gefälscht zu sein. Verf. neigt zu der Ansicht, dass gerade im Farbstoff des Honigs ein Kennzeichen des Naturproducts verborgen liegt. Den grünlichen Farbenton hat er besonders beim Schleuderhonig überall, vom hellen Lindenhonig bis zum schwarzen Blatthonig, in Form eines fluorescirenden Schimmers bemerkt. Eine Ausnahme hiervon machten einige ältere Heidehonige und merkwürdigerweise ein Schleuderhonig, der aus den Blüthen von Stachys betonica gewonnen war.

Ueber norwegischen und holsteinischen Honig hat L. Schmelck[2]) Untersuchungen angestellt. 11 norwegische und 6 holsteinische Honigsorten zeigten in Bezug auf chemische Zusammensetzung keine wesentlichen Verschiedenheiten; doch war der Gehalt an Fructose bei den norwegischen Producten durchschnittlich etwas kleiner, der Gehalt an stickstoffhaltigen Substanzen durchschnittlich etwas grösser als die entsprechenden Werthe der holsteinischen Sorten. Auch waren die norwegischen Proben, welche von verschiedenen Theilen des Landes stammten, untereinander verschiedener als die holsteinischen. Die mikroskopische Untersuchung ergab, dass der norwegische Honig, der fast ausschliesslich Schleuderhonig ist, eine grössere Reinheit als der holsteinische zeigte, was auch mit dem Ergebniss der Stickstoff-

1) Ztschr. f. Unters. d. Nahr.- u. Genussm. 1901, 828.
2) Chem. Ztg. 1900, S. 443.

bestimmung übereinstimmt. Die angestellten Backversuche zeigten indessen die Ueberlegenheit des holsteinischen Honigs, ein Umstand, der wahrscheinlich mit den dem holsteinischen Honig anhaftenden ungeformten und geformten Fermenten zusammenhängt.

Ueber Mel depuratum; von G. Marpmann[1]). Verf. ist der Ansicht, dass es zweckmässig sei, den gereinigten Honig durch reine Invertzuckerlösungen zu ersetzen, da es so gut wie unmöglich ist, eine Fälschung des Honigs mit Invertzucker nachzuweisen und da fast aller im Handel befindliche Honig, deutscher sowohl wie amerikanischer und afrikanischer, in geringen oder stärkerem Maasse mit Invertzucker verfälscht ist.

Nachweis von Saccharin mittelst neuer Reactionen bei Nahrungsmitteluntersuchungen; von M. Spica[2]). Das Verfahren, bei welchem gleichzeitig auf Salicylsäure geprüft wird, wird in folgender Weise ausgeführt: Die zu untersuchende Flüssigkeit wird in einem Scheidetrichter mit einer Mischung von Aether und Petroläther ausgeschüttelt, die ätherische Flüssigkeit durch ein trockenes Filter filtrirt, in 3 Reagensgläser vertheilt und auf dem Wasserbade abgedampft. Der eine von den Rückständen wird auf Salicylsäure geprüft, indem man mit einigen Tropfen concentrirter Salpetersäure vorsichtig erwärmt und die entstandene Pikrinsäure durch Ausfärben auf Wolle in ammoniakalischer Flüssigkeit nachweist. In das zweite Reagensglas giebt man etwas reines Calciumoxyd (aus Marmor) und erhitzt bis zum Braunwerden, darauf fügt man einige cc Wasser hinzu, bringt dieses zum Sieden, giesst nach dem Absetzen die Flüssigkeit in ein anderes Reagensglas und setzt einige Tropfen reine Salzsäure und ein Körnchen Zink hinzu. Nach etwa 20 Minuten, nachdem eine Wasserstoffentwicklung eingetreten ist, giesst man die Flüssigkeit wieder in ein anderes Reagensglas, fügt einige Tropfen Kaliumnitritlösung und etwas salzsaures α-Naphthylamin hinzu. Ist Saccharin vorhanden gewesen, so nimmt die Flüssigkeit nach einigen Minuten eine karmoisinrothe Färbung an, bei Spuren von Saccharin tritt die Färbung nach einigen Stunden auf. In das dritte Reagensglas giebt man einige Tropfen reine Schwefelsäure und ein Körnchen Kaliumpermanganat, erhitzt gelinde und beseitigt den Ueberschuss an Permanganat durch Oxalsäure oder Schweflige Säure. Mit Hilfe von Diphenylamin lässt sich dann die aus dem Saccharin entstandene Salpetersäure in bekannter Weise nachweisen.

Eine neue Reaction des Saccharins gab A. Leys[3]) bekannt. Als Reagens dient eine Mischung aus 2 cc Eisenchloridlösung mit 100 cc Wasser und 200 cc Wassersuperoxydlösung. Man bringt in ein Proberöhrchen 5 ccm einer Saccharinlösung 4 : 10000, giebt 2 Tropfen der Eisenchloridlösung dazu und danach 2 ccm der

---

1) Pham. Centralh. 1901, 363.

2) Gaz. chim. Ital. 1901, 41; Ztschr. f. Unters. d. Nahr.- u. Genussm. 1902, 620.

3) Chem.-Ztg. 1901, 424.

Wasserstoffsuperoxydlösung. Nach 30 bis 45 Min. entwickelt sich eine sehr deutliche violette Färbung, welche sich Wochen lang hält, wenn das Wasserstoffsuperoxyd nicht im Ueberschuss vorhanden ist. Auf diese Weise bestimmte Verf. das Saccharin in Milch und Butter.

Der quantitative Nachweis von Saccharin lässt sich nach H. Défournel[1]) mit Sicherheit mittelst eines Verfahrens führen, welches zunächst darauf beruht, dass das Saccharin schon in der Kälte mit Ammoniak ein in Wasser leicht lösliches Ammoniumsalz bildet von der Formel $C_6H_4\left\langle\begin{matrix}CO\\SO_2\end{matrix}\right\rangle N\,.\,NH_4$, welches durch alkalische Natriumhypobromitlösung unter Stickstoffentwicklung gespalten wird, ohne dass die Saccharingruppe Zersetzung erleidet. Aus der Menge des Stickstoffs wird dann diejenige des Saccharins berechnet. In einem Scheidetrichter versetzt man 250 cc der zu prüfenden Flüssigkeit mit soviel verdünnter Schwefelsäure (1 : 10), dass alles Saccharin ausgeschieden wird (bis zur stark sauren Reaction) und schüttelt dann dreimal mit je 50 cc eines Gemisches aus gleichen Theilen Aether und leichtem Ligroïn aus. Man vereinigt die drei Flüssigkeiten und wäscht sie vollkommen mit destillirtem Wasser aus, welches die fremden Säuren fortnimmt. Die Aether-Ligroïnlösung wird dann abgedampft und der Rückstand mit Ammoniak gesättigt, dessen Ueberschuss man auf dem Wasserbade verjagt. Man nimmt dann mit einigen Cubikcentimetern destillirtem Wasser auf und bestimmt den Stickstoff im Ureometer, als wenn es sich um Harnstoff handelte. Das so erhaltene Stickstoffvolumen in $^1/_{10}$ cc giebt durch 8,9 dividirt das Gewicht des in der Probe enthaltenen Saccharins in Centigramm an.

Unter der Bezeichnung *Sucre de Lyon* oder *Sucre sucramine* ist, wie der Verein schweizerischer analytischer Chemiker[2]) bekannt macht, ein Versüssungsmittel im Verkehr, das aus Zuckerwürfeln, welche Saccharin-Ammonium enthalten, besteht.

Cacao und Chokolade.

Fortschritte in der Fabrication von Chokolade und ihr verwandten diätetischen Präparaten; von F. Filsinger[3]).

Ueber Cacaofermentation; von Axel Preyer[4])

Ueber den Rohfasergehalt des geschälten Rohcacaos. F. Filsinger[5]) hat den Rohfasergehalt der handelsüblichen Sorten Rohcacao nach der von J. König angegebenen Glycerin-Schwefelsäure-Methode bestimmt, und zwar arbeitete er nach der dritten von König angegebenen Modification, nur zog er es vor, die Rohfaser auf einem passenden Papierfilter zu sammeln, weil sich durch Vorproben herausgestellt hatte, dass das schliessliche Auswaschen

1) Journ. Pharm. Chim. 1901. 13, No. 11; d. Pharm. Ztg. 1901, 561.
2) Schweiz. Wochenschr. f. Chem. u. Pharm. 1901, S. 215.
3) Chem. Ztg. 1901, 588.
4) Tropenpflanzer 1901, 157; Ztschr. f. Unters. d. Nahr.- u. Genussm. 1902, 82. 5) Ztschr. f. öff. Chem. 1900, S. 223.

mit Alkohol und Aether auch nicht annähernd genügt, um die letzten Fettreste und den grössten Teil des Farbstoffes in Lösung zu bringen. Verf. verfuhr daher so, dass die mit kochendem Wasser vollkommen ausgewaschene Rohfaser durch absoluten Alkohol auf dem Filter entwässert und dieses dann, mittelst eines Fädchens zugebunden, im Extractionsapparate 6—8 Stunden hindurch heiss mit Aether ausgezogen wurde. Nur so gelang es, die Rohfaser vollständig fett- und genügend farbstofffrei zur Wägung zu bringen und untereinander übereinstimmende Ergebnisse zu erhalten. Gleichzeitig wurden noch Feuchtigkeit, Cacaobutter und Refraction letzterer ermittelt. Zur Fettbestimmung wurde die Substanz innig mit Quarzsand verrieben und 18 Stunden mit Aether extrahirt. Verf. fand folgende Zahlen:

	Feuchtigkeit bei 105°	Buttergehalt	Refraction bei 40° Skalentheile	Rohfasergehalt	
				entschälte Bohne, Cakaomasse	Cacaopulver d. h. — 20 % Fett
Puerto Cabello	4,10 %	51,47 %	47,5	5,37 %	6,44 %
Java	3,01 „	50,48 „	47,5	3,97 „	4,76 „
Ariba Guayaquil I	3,44 „	49,70 „	47,0	4,10 „	4,92 „
„ „ II	4,16 „	52,23 „	47,5	4,07 „	4,88 „
Maibala Guayaquil I	3,86 „	52,40 „	47,5	4,43 „	5,31 „
„ „ II	3,64 „	52,00 „	47,5	3,58 „	4,29 „
Para	3,96 „	54,63 „	47,5	4,01 „	4,81 „
Surinam, Guayana	3,51 „	49,80 „	47,0	3,01 „	3,63 „
Bahia	3,96 „	50,46 „	47,0	2,81 „	3,37 „
Grenada	3,54 „	53,20 „	47,5	3,10 „	3,72 „
Guatemala	4,48 „	53,10 „	47,5	3,50 „	4,20 „
Caracas	4,06 „	50,70 „	47,5	3,65 „	4,38 „
Samana	4,45 „	51,43 „	47,5	4,58 „	5,40 „
St. Thomé A I	3,80 „	48,74 „	47,0	4,13 „	4,95 „
„ A II	3,54 „	51,25 „	47,5	2,95 „	3,54 „
„ B	3,14 „	54,98 „	47,0	3,15 „	3,87 „
Haiti	3,34 „	55,45 „	47,5	3,12 „	3,74 „

Der Feuchtigkeitsgehalt schwankt von 3—4,5 %, die Buttermenge von 47,74—55,45 %. Gewogen wurde der Aetherextract direct, der Theobromingehalt wurde vernachlässigt. Zipperer fand 48—52 %, Beckurts 42—57,4 %. Besonders bemerkenswerth ist der Umstand, dass die geringeren Cacaosorten mehrfach einen besonders hohen Fettgehalt aufweisen, während bis jetzt die Ansicht ging, dass dies für die besten Sorten zutreffe. Ferner ergiebt die vergleichende Prüfung derselben Marke in verschiedenen Partien ganz beträchtliche Abweichungen.

Zum Nachweis von Cacaoschaalen in Cacao und Chokolade empfiehlt B. Fischer[1]) folgendes Verfahren. 5 g des entfetteten Cacaopulvers oder 8 g der entfetteten Chokolade werden mit

1) Jahresber. d. Unters.-Amts Breslau 1901.

250 cc Wasser unter Zusatz von 5 cc 25 %iger Salzsäure zehn Minuten in einem Porcellancasserol gekocht. Man lässt absetzen, decantirt die überstehende Flüssigkeit, kocht nochmals mit 250 cc Wasser und decantirt wiederum. Den Rückstand kocht man etwa fünf Minuten mit 100 cc 5 %iger Natronlauge, verdünnt mit 250 cc heissem Wasser, lässt absetzen und decantirt von neuem. Durch diese Behandlung werden die störenden sauren Bestandtheile der Cacaobohnen (Cacaoroth) weggeschafft und man erhält ein klares Operationsfeld. Der hiernach verbleibende Rückstand wird mit Natriumhypochloritlösung nach B. Fischer angeschüttelt, mit Wasser verdünnt und in ein Sedimentirglas gebracht. Nach dem Absetzen vertheilt man den Rückstand in einer Petri'schen Schaale und fertigt Präparate zur mikroskopischen Untersuchung an. Die anatomischen Details liegen nun völlig klar, denn sämmtliche Gewebstrümmer sind durch die Behandlung mit Natriumhypochlorit so durchsichtig und farblos geworden, dass sie unter Umständen gefärbt werden müssen. Findet man in jedem Präparat, ohne angestrengt suchen zu müssen, die charakteristischen Sclerenchymzellen der Cacaoschaalen, so sind Cacaoschaalen in unzulässiger Menge vorhanden. Muss man das Präparat erst sorgfältig durchsuchen, um gelegentlich die Sclerenchymzellen zu finden, so ist die Anwesenheit der Schaalen als eine zufällige, unvermeidliche Verunreinigung anzusehen. — Die Natriumhypochloritlösung nach B. Fischer wird dargestellt, indem man 10 %ige Natronlauge in der Kälte mit Chlor sättigt und alsdann mit dem gleichen Volumen 10 %iger Natronlauge versetzt.

Nachweis von Traganth, Dextrin und Gelatine in Cacao und Chokoladen, und annähernde Bestimmung des Dextrins durch Polarisation; von P. Welmans[1]). Verf. macht darauf aufmerksam, dass von unreellen Fabrikanten die oben genannten Stoffe der Chokolade zugesetzt werden um einen höheren Wasserzusatz zu verdecken und um an Fett zu sparen. Während Traganth seines hohen Preises wegen wohl kaum Verwendung finden dürfte, empfiehlt Verf. alle wasserreichen Chokoladen auf Dextrin und Gelatine zu prüfen. Zur Prüfung auf Dextrin verwendet man am einfachsten die bei dem vom Verf. angegebenen Schüttelverfahren zur Bestimmung des Fettes in Cacao[2]) erhaltene wässrige Lösung. Werden 10 cc derselben mit der vierfachen Menge 95 %igem Alkohol vermischt, so trübt sich die Lösung bei Gegenwart von Dextrin. Für die quantitative Bestimmung benutzt Verf. das Verhalten des Dextrins gegen Bleiessig, indem er einmal durch Polarisation die in der mit Bleiessig geklärten wässrigen Lösung vorhandene Menge Zucker und Dextrin bestimmt, dann Ammoniak hinzufügt, wodurch die Dextrine, da gleichzeitig Bleiessig zugegen ist, ausgefällt werden und, nun durch erneute Polarisation die Menge des Zuckers bestimmt. Die Differenz giebt dann die Menge

1) Ztschr. f. öff. Chem. 1900, 478; Ztschr. f. Unters.- d. Nahr.- u. Genussm. 1901, 402. 2) Vergl. dies. Bericht 1900.

des Dextrins an. Als Drehung für gewöhnliches Dextrin nimmt Verf. 200—210° an. — Gelatine lässt sich durch Bestimmung des Stickstoffs nachweisen. Da der Eiweissgehalt der Cacaobohnen constant 15—16 %, und 30—33,5 % in fettfreier Trockensubstanz beträgt, so nimmt Verf. bei wasserreichen Chokoladen, welche einen höheren Gehalt an Stickstoff, bezw. Eiweiss ergeben einen Zusatz von Leim oder Gelatine an, vorausgesetzt dass nicht eine Chokolade vorliegt, welche einen Zusatz von eiweissreichen Nährpräparaten erhalten hat. — Traganth lässt sich durch Jodlösung und mikroskopische Prüfung nachweisen. Bei Gegenwart von Traganth erhält man zahlreiche teils kugelige, teils unregelmässig geformte blaue Punkte. Eine mit Kartoffel- oder Weizenstärke versetzte Chokolade liefert zwar ähnliche Bilder, lässt sich aber durch vergleichende Untersuchung leicht von einer traganthhaltigen unterscheiden.

Ueber den Nachweis von Sesamöl in Chokolade; von G. Pozetto[1]). Verf. empfiehlt folgendes Verfahren: 20—30 g der geschälten Probe setzt man im Erlenmeyer-Kolben mit 50 cc Aether aufs Wasserbad, nach Beginn des Siedens schüttelt man gut durch und lässt noch 5 Minuten stehen. Nach dem Absetzen wird in eine Schaale filtriert, der Aether verdampft und der Rückstand in der Schaale eine halbe Stunde lang auf dem Wasserbade oder im Trockenschrank bei 95° erhitzt, wobei sich etwa in Lösung gegangene Farbstoffe absetzen. Man giesst das Fett durch ein erwärmtes Filter in ein Reagensglas und erhält so ca. 5—6 cc klares Fett, dem man etwa die gleiche Menge einer frisch bereiteten Lösung von Zucker in Salzsäure unter Umschütteln zusetzt. Bei Anwesenheit von 5 % Sesamöl bildet sich sofort eine fuchsinrothe Berührungszone. Bei weniger als 5 % entsteht die Rothfärbung nach dem Schütteln und ist bei 2 % noch wahrnehmbar. Bei Abwesenheit von Sesamöl bleibt die Farbe der Mischung unverändert und setzt nach einigen Minuten in kastanienbraun über. Die Cacaofarbstoffe besitzen oft eine gelblichrothe Färbung; in diesem Falle ist das Fett etwa 5—6 Stunden lang zum Absetzen der Farbstoffe auf 95° zu erwärmen.

Verwendung von Cocosbutter an Stelle des Cacaoöles zur Herstellung von Chokolade. Der Verband deutscher Chokoladen-Fabrikanten warnt vor der Verwendung eines Fremdfettes (Cocosbutter), welches die Firma Berdach u. Goldschmidt in Wien den deutschen Chokoladen-Fabrikanten zur Verwendung bei der Chokoladen-Fabrikation anbietet. Die maassgebenden chemischen Merkmale, Verseifungszahl, Jodzahl, Schmelzpunkt dieses Cocosfettes sind so verschieden vom Cacaoöl, dass das Vorhandensein dieses Fremdfettes in der Chokolade leicht nachzuweisen ist[2]).

Die Ergebnisse der *Untersuchung einiger Proben von Chokolade*

---

1) Giorn. Farm. Chim. scienze affini 1901, 241; Ztschr. f. Unters. d. Nahr.- u. Genussm. 1902, 83.

2) Ztschr. f. öffentl. Chemie 1901, 129.

theilte P. Soltsien [1]) mit. Zwei sogenannte Ueberzugschokoladen für Zuckerwaaren enthielten Sesamöl bezw. Cocosfett und Mais- und Weizenstärke. Zwei andere Proben reiner Chokolade enthielten nur sehr geringe Mengen von Sesamöl und vereinzelte fremde Stärkekörner. Verf. nimmt an, dass die beiden letzten Proben in demselben Mischapparate hergestellt wurden wie die verfälschte Chokolade, wodurch die geringe Verunreinigung zu erklären ist.

Ein im Wege der laufenden polizeilichen Controle unter der Bezeichnung *Mohrencacao* eingeliefertes Cacaopulver erwies sich nach B. Fischer [2]) als mit reichlichen Mengen Cacaoschaalen durchsetzt. Die geschätzte Menge der Schaalen, ferner die Anwesenheit der für die Cacaoschaalen bekannten Pilze legte es nahe, dass dieser Cacao durch Vermahlen der nicht enthülsten Bohnen hergestellt war. Das gerichtliche Verfahren bestätigte die Richtigkeit dieser Folgerung.

Ein Beitrag zur Untersuchung des Hafercacaos; von R. Peters [3]). Zur Bestimmung des Gehaltes des Hafercacaos an Hafermehl benutzt Verf. das verschiedene chemische Verhalten, namentlich die Jodzahl des Haferöles und der Cacaobutter. Erstere beträgt im Mittel 36, letztere 98. Der Gehalt des Hafermehles an Haferöl beträgt im Mittel 6 %. Nachdem man durch mikroskopische Prüfung die Reinheit des Präparates festgestellt hat, extrahirt man das Fett, bestimmt die Menge desselben und die Jodzahl. Aus der Jodzahl lässt sich dann die Menge des in dem Fette enthaltenen Haferöles unter Zugrundelegung der Jodzahlen 36 und 98 berechnen und aus der Menge des Haferöles dann die Menge des Hafermehles. Ist die Jodzahl auffallend niedrig, so ist auf Zusatz von Cocosfett zu schliessen. Zur Ermittelung desselben ist eine Aschenbestimmung auszuführen, welche weitere Anhaltspunkte für die Beimengung von Cocosfett giebt.

Untersuchungsergebnisse einiger *Chokoladenmehle* wurden von Adolf Beythien und Hans Hempel [4]) mitgetheilt. Die Mehle, welche unter der angegebenen Bezeichnung zur Herstellung sog. Chokoladensuppen in den Handel gebracht werden, bestanden zu etwa 9—16 % aus Kakao und im übrigen aus Zucker (47—63 %) und etwa 30—40 % Weizenmehl. Um eine dunkelchokoladenbraune Färbung zu erzielen, waren zwei Proben mit Sandelholz und die übrigen 4 Proben mit einem braunen Theerfarbstoff stark gefärbt. Die Verf. beanstanden die Bezeichnung Chokoladenmehl, da diese Bezeichnung nur wirklicher gemahlener Chokolade zukommt. Die von einigen Geschäften angewandte Bezeichnung Suppenpulver halten sie dagegen für einwandfrei.

Zur Zerstörung der Stärke im Cacao, wodurch dieser für Zuckerkranke geniessbar werden soll, verfährt Apt [5]) wie folgt. Durch längeres Kochen

1) Apoth. Ztg 1901, 545.
2) Jahresb. d. chem. Untersuchungsamtes d. Stadt Breslau.
3) Pharm. Centralh. 1901, 819; Ztschr. f. Unters. d. Nahr.- u. Genussm. 1902, 1168. 4) Ztsch. f. Unters. d. Nahr.- u. Genussm. 1901, 23.
5) Chem. Ztg. 1900, 1098.

der zu einem gröblichen Pulver zerkleinerten, vollständig mit Petroläther entfetteten Cacaobohnen wird die Stärke verkleistert. Dann wird die Masse im Vacuum getrocknet und durch Erhitzen auf 130 bis 140° der Kleister caramelisirt. Vorher kann der Kleister auch noch durch Säure verzuckert werden. Solcher Cacao enthält etwa 2 bis 3 % zuckerbildende Stoffe als Stärke berechnet. Dann wird dem Cacao wieder soviel Cacaobutter zugesetzt, als zu Genusszwecken erforderlich ist. Zur Erhöhung der Emulgirbarkeit kann man noch getrocknetes Albumin zusetzen.

Kaffee und Thee.

Neuere Erfahrungen über Coffeïnbestimmungen; von A. Beitter[1]). Der Vortragende theilt die zur Zeit bekannten Coffeïnbestimmungsmethoden in zwei Classen ein, und zwar in Bezug auf die darin zur Verwendung kommenden Extractionsmittel (Wasser und organische Lösungsmittel), sowie auf die dabei angewendeten Reinigungsmittel (Methoden mit und ohne Reinigungsmittel). Nach kritischer Betrachtung dieser verschiedenen Gruppen kommt er zu dem Schluss, dass den Methoden, welche möglichst ohne Benutzung fester Reinigungsmittel das Coffeïn durch Extraction mit Chloroform gewinnen, bei Weitem der Vorzug gegeben werden müsse, da sie ihm die besten und sichersten Resultate lieferten. Von allen diesen Methoden giebt er dem Keller'schen Verfahren den Vorzug. Da jedoch mit dieser Methode ein ganz weisses, reines Coffeïn nicht oder nur schwer erzielt werden kann, schlägt er eine von ihm erprobte Reinigungsmethode des nach dem Keller'schen Verfahren erhaltenen Chloroformextractionsrückstandes unter Benutzung eines Chloroformperforators vor, nach welcher auf bequeme Weise sehr gute Präparate von meist vollkommener Reinheit gewonnen werden können, die besonders bei Pasta Guarana viel höher ausfallen, als die bisher für diese Droge angegebenen Coffeïnwerthe. Schliesslich bemerkt der Vortragende, dass eine gleichmässige Behandlung der coffeïnhaltigen Drogen bei der Coffeïnbestimmung der Wissenschaft wie der Praxis nur vortheilhaft sein könnte.

Ueber den Zuckergehalt der Kaffeesamen. Bestehende Widersprüche über das Vorhandensein des Zuckers überhaupt, sowie über die Art desselben in den Kaffeesamen konnte L. Graf[2]) an der Hand eingehender und einwandsfreier Untersuchungen aufklären. Er benutzte dazu ganz frische Kaffeesamen, welche er selbst aus Kaffeefrüchten (von der Insel Réunion stammend) gewonnen hatte, und es gelang ihm, aus 10 kg Rohkaffee 50 g Zucker darzustellen. In den Samen betrug daher der Zuckergehalt 0,5 %. Die mit dem erhaltenen Product angestellten weiteren Versuche bewiesen mit aller Sicherheit, dass ein freies Saccharid, und zwar Rohrzucker vorlag, dass dagegen ausser demselben weder Glycose, noch eine sonstige reducirende Zuckerart vorhanden war. In der Kaffeegerbsäure wiederum, welche allge-

1) Vortrag, gehalten auf der Naturforscherversammlung zu Hamburg 1901; Ber. d. D. pharm. Ges. 1901, 339, Ztschr. f. Unters. d. Nahr.- u. Genussm. 1902, 1163. 2) Ztschr. f. angew. Chem. 1901, 1077.

mein als eine Verbindung der Kaffeesäure mit einem Zucker demnach für ein Glycosid gehalten wird, konnte der Verf überhaupt keinen Zucker nachweisen. Er schliesst daher, dass die in Frage kommende Gerbsäure überhaupt kein Glycosid ist.

Ueber die chemische Zusammensetzung des Kaffees von Gross-Comore; von Gabriel Bertrand[1]). Verf. hat die Samen der auf der Insel Gross-Comore wild wachsenden Kaffeeart untersucht. Die Kaffeeart wird von Baillon als eine besondere Art Coffea Humblotiana, von Froehner als einfache Varietät von Coffea arabica angesehen. Der Verf. hat in den Samen dieser Kaffeeart die Abwesenheit von Coffeïn constatirt.

Der Kaffee und seine Ersatzmittel; von Nikolai[2]). Der Verf. bringt zunächst eine geschichtliche und naturgeschichtliche Einleitung und darauf eine Besprechung der Chemie des Kaffees, der physiologischen Wirkungen der einzelnen Bestandtheile und der hygienischen und socialen Bedeutung des Kaffees und seiner Ersatzmittel.

Ueber Kaffee-Surrogate. Italienische Kaffee-Surrogate hat M. Greshoff[3]) untersucht und fand, dass Farina di Giava, wovon in Genua 100 g für 0,35 Lire (etwa 26 Pf.) verkauft werden, nur aus schwach gerösteter Cichorienwurzel bestand. Als „Mexikanisches" Kaffee-Surrogat werden in Venedig die Samen von Astragalus baeticus L. — oder lusitanicus Lam., der spanischen Wicke, einer im südlichen Europa heimischen Pflanze, verkauft. Diese Samen sind von Alters her ein bekanntes Kaffee-Surrogat, das unter den Namen: schwedischer Kaffee, Wickenkaffee, Continentalkaffee, auch Stragelkaffee in den Handel kommt. Mit echten Kaffeebohnen gemischt und geröstet, liefert es einen vorzüglichen Kaffee. Coffeïn enthalten diese Hülsenfrüchte nicht, auch lässt sich beim Rösten kein Kaffeearoma wahrnehmen. Auch wird in Italien vielfach ein Kaffeesaft angeboten, welcher aus einem Gemisch von gebrannter Cichorie und Zuckerfarbe besteht.

Einen hohen Säuregrad von Kaffeesurrogaten, bis zu 4,6 % als H_2SO_4 berechnet, konstatirte A. Lam[4]). Die Surrogate waren bei hoher Temperatur unter Zusatz von Schwefelsäure gebrannt worden, wodurch das Extract dunkler wird.

Analytische Studien über die Cichorienwurzel; von J. Wolff[5]). Verf. giebt eine Methode an zur Bestimmung des Inulins in getrockneter Cichorienwurzel, welche darin besteht, dass man den aus dem vorhandenen direct vergährbaren Zucker entstehenden Alcohol bestimmt, den Destillationsrückstand mit verdünnter Säure erwärmt, wodurch das Inulin invertirt wird und nun wieder ver-

---

1) Compt. rend. 1901. 161. Bull. Soc. Chim. Paris 1901, 879; Ztschr f. Unters. d. Nahr.- u. Genussm. 1902, 81.

2) Deutsche Vierteljahresschr. f. öff. Gesundheitspflege 1901, 294, 502; Ztschr. f. Unters. d. Nahr.- u. Genussm. 1902, 78.

3) Pharm. Weekblad 1900, No. 8. 4) Chem. Ztg. 1901, 286.

5) Annal. chim. analyt. 1901, 8; Ztschr. f. Unters. d. Nahr.- u. Genussm. 1902, 81.

gähren lässt und die Menge des Alcohols wieder bestimmt. Letztere entspricht dann der Menge des Inulins.

Ein neues Verfahren zur Herstellung von gebranntem Kaffee; von L. Graf[1]). Verf. hat das von C. W. Claussen zum Patent angemeldete Verfahren nachgeprüft. Dieses Verfahren besteht darin, dem ganzen oder entsprechend zerkleinerten Kaffee vor dem Rösten das Fett durch Extraction mit Aether, Benzin oder Petroläther zu entziehen, wodurch eine Verbesserung des Aromas herbeigeführt werden soll. Verf. hat gefunden, dass die ganzen Bohnen auf diese Weise nur einen kleinen Theil des Fettes verlieren und dass das Aroma eines wirklich entfetteten Kaffees entschieden weniger gut ist, als das eines auf gewöhnliche Art gerösteten Kaffees.

Die Wirkung des Destillats von Kaffee und Thee auf Athmung und Herz; von C. Binz[2]). Das coffeïnfreie Destillat des gerösteten Kaffees hatte nach Verf. Untersuchungen eine deutlich steigernde Wirkung auf die Grösse der Athmung beim Menschen; sie wurde besonders dann sichtbar, wenn die Versuchsperson mehrere Stunden vorher ohne Nahrung blieb. Diese Wirkung äusserte sich in einer Vermehrung der Athemzahl, nicht aber in einer Vertiefung der einzelnen Athemzüge und war nicht von langer Dauer. Auch an Hunden, die durch Weingeist vollständig gelähmt waren, zeigte sich die Aufbesserung der Athmung. Weitere Folgen des Genusses von Kaffeedestillat waren Muskelunruhe und eine gelinde psychische Erregung; die Pulsfrequenz eines Gesunden wurde nicht verändert. Das Destillat von chinesischem Thee äusserte auf den Menschen eine ähnliche, aber schwächere Wirkung. Die erregenden Eigenschaften des Kaffee- oder Theeaufgusses hängen also vom Coffeïn und den im siedenden Wasserdampfe flüchtigen Bestandtheilen, am meisten allerdings vom Coffeïn ab.

Die Cultur und Fabrikation von Thee in Britisch-Indien und Ceylon; von A. Schulte im Hofe[3]).

Ueber die Rolle der Oxydase bei der Bereitung des Handelsthees; von R. Aso[4]). Frische Theeblätter behalten, wenn sie nach dem Einsammeln gedämpft werden, ihre grüne Farbe, während sie beim theilweisen Trocknen an der Sonne allmählich braun werden. Die Entwickelung der schwarzen Farbe schien dem Verf. eine Folge der Einwirkung eines oxydirenden Enzyms auf den Farbstoff der Theeblätter zu sein. Um über diese Fragen Aufschluss zu erhalten, hat Verf. eine Reihe von Versuchen angestellt, die zu folgenden Anschauungen geführt haben: 1. Die schwarze Farbe des käuflichen schwarzen Thees wird durch die Wirkung einer Oxydase auf den Gerbstoff erzeugt. 2. Die grüne Varietät des käuflichen Thees verdankt ihre grüne Farbe der Oxydase bei der ersten Zubereitung. 3. Bei der Schlussbehandlung verliert der schwarze Thee ebenfalls die oxydirenden Enzyme. 4. In den Theeblättern kommen Proteïden vor, welche Eisen und Mangan enthalten.

Ein einfaches Verfahren zum Nachweis von Theïn und seine praktische Anwendung; von A. Nestler[5]). Ein gerolltes Blatttheilchen des Thees von 1 cm Länge wird zwischen den Fingern zerrieben, das Pulver in Form eines kleinen Häufchens auf die

---

1) Ztschr. f. öff. Chem. 1901, 105; Ztschr. f. Unters. d. Nahr.- u. Genussm. 1902, 81. 2) Centralbl. f. inn. Med. 1900, Nov.

3) Ber. d. D. pharm. Ges. 1901, 115.

4) Bull. Coll. Agric. Tokyo Imp. Univ. 1901, 255; durch Chem. Ztg. 1901, Rep. 277. 5) Ztschr. f. Unters. d. Nahr.- und Genussm. 1901, S. 289.

Mitte eines Uhrglases gegeben und mit einem zweiten Uhrglase von gleicher Grösse zugedeckt. Das Ganze kommt auf ein Drahtnetz über die kleine Flamme eines Bunsenbrenners (Mikrobrenners), die Spitze der Flamme etwa 7 cm von dem Uhrglase entfernt. Untersucht man nach 5 Minuten die concave Seite des oberen Uhrglases mikroskopisch, so findet man zahlreiche, sehr kleine, tropfenartige Gebilde von 1—2 μ Durchmesser; nach 10 Minuten der Einwirkung der Flamme zeigen sich ausser jenen kleinen Puncten zahlreiche feine Krystallnadeln; nach einer Viertelstunde sind diese Krystallnadeln in bedeutender Menge vorhanden und sind makroskopisch als feiner Anflug bemerkbar. Bringt man auf die Aussenseite des oberen Uhrglases einen kleinen Wassertropfen, so genügen 10 Minuten zur Bildung überaus zahlreicher Nadeln. Diese Nadeln sind Theïn; nach Zusatz eines Tropfens concentrirter Salzsäure und eines Tröpfchens 3 %iger Goldchloridlösung (etwa eine Minute nach Einwirkung der Säure) bilden sich sofort die von H. Molisch beschriebenen charakteristischen Krystalle — einzelne, spitz zulaufende, gelbe Nadeln; Gruppen von dünnen Nadeln, meist sternförmig angeordnet, die Strahlen von ungleicher Länge; oder büschelig von einem Puncte ausstrahlend; lange Nadeln mit am Ende federartigen Bildungen. — Extrahirter Thee gibt bei dieser Behandlung kein Theïn; nur bei ganz jungem, ausgezogenem Pecco zeigten sich nach 10 Minuten neben zahlreichen oben erwähnten Tröpfchen vereinzelte Theïnnadeln. Dasselbe Verfahren kann auch zum Nachweis des Coffeïns in gebranntem und ungebranntem Kaffee, in Kolanüssen und Kolapastillen, Pasta Guarana und Maté benutzt werden.

Mikrochemischer Nachweis von Theïn; von P. Kley[1]). Ein Theil eines Theeblattes (1/3 genügt immer) wird mit Wasser und Kalkhydrat fein zerrieben, das Pulver auf dem Wasserbade eingetrocknet und darauf mit 70 %igem Alkohol extrahirt. Die alcoholische Lösung wird eingedampft und der Rückstand auf ein Deckglas sublimirt. Nach dem Anfeuchten (durch Anblasen) erscheint das Theïn an den Rändern des Präparates in den charakteristischen, sternförmig gruppirten, sehr feinen Nadeln des wasserhaltigen Theïns, welche bei 31° die Drehung auslöschen. In der Mitte des Präparates bekommt man constant eine (scheinbar) amorphe Masse, die sich durch eine minimale Menge von Koffeïnnadeln in diese überführen lässt. Zwischen den Nadeln und der „amorphen" Masse erscheinen in grösserer oder geringerer Menge gut ausgebildete x-förmige Krystalle von wasserfreiem Theïn. Letzteres krystallisirt rhombisch, das wasserhaltige mono- oder triklin. Gewöhnliches Handelscoffeïn ist bei mikroskopischer Untersuchung stets zu erkennen als eine Mischung aus wasserhaltigem und wasserfreiem Koffeïn.

Rasches Verfahren zum Nachweis des Kaffeïns im Thee; von Ph. Vadam[2]). Man kocht ungefähr 1 g Thee mit 3 cc Wasser

1) Chem. Ztg. 1901, 351.
2) Bull. des scienc. pharmakol. 2, 98.

auf, lässt die Mischung erkalten, setzt 2 cc Chloroform zu und schüttelt um. Man verdampft darauf 10 Tropfen des Chloroforms auf einem Uhrgläschen, fügt 2 Tropfen 10%iger Goldchloridlösung hinzu und betrachtet nach 5 Minuten das Gemisch unter dem Mikroskop. Bei Gegenwart von Kaffeïn erscheinen bei mässiger Vergrösserung prächtige Nadeln des Golddoppelsalzes. Zwei weitere Alkaloïde, das Strychnin und Pilokarpin, liefern ähnliche Krystalle, das Cocain bildet mit dem gleichen Reagens einen krystallinischen Niederschlag von ganz specifischem Aussehen.

Die Vertheilung des Theïns in der Theepflanze ist nach Untersuchungen von Suzuki[1]) folgende. Die Samen der Theepflanze enthalten ursprünglich kein Theïn und bei der Einwirkung von Salzsäure geben die Proteïde derselben auch kein Theïn. Das Auftreten desselben bei der Keimung ist aber nicht einer blossen Abspaltung zuzuschreiben. Licht scheint keinen Einfluss auf die Bildung des Theïns auszuüben. Die Düngung mit Salpeter bewirkt ebenfalls keine wesentliche Zunahme an Theïn, was ebenfalls darauf hinweist, dass Theïn kein synthetisches Produkt ist. Die Kotyledonen der Keimlinge enthalten geringe Mengen des Alkaloïdes, ebenso Stengel und Wurzeln. Sehr wenig ist in der Stammrinde enthalten. Die grösste Menge ist in den Blättern enthalten, und zwar fast ausschliesslich in den Zellen der Epidermis. Verfasser fand nämlich, dass beim Einlegen eines Theeblattschnittes in 0,4%ige Theïnlösung in den Zellen des Schwamm- und Pallisadenparenchyms deutliche Coagulation der Eiweissstoffe eintrat, obgleich der Theïngehalt der Blätter sicher mehr betrug als 0,5%. In den Zellen der Epidermis trat keine Coagulation ein. Dies konnte nur so erklärt werden, dass der ganze Theïngehalt des Blattes in der Epidermis localisirt sei. Zur weiteren Prüfung wurde ein Blattquerschnitt zwei Tage lang in eine 3,5%ige Tanninlösung gelegt, wobei in den Epidermiszellen ein voluminöser Niederschlag aus Theïntannat entstand, während die anderen Gewebe nur geringe Trübung zeigten. Stark verdünntes Ammoniak löste den Niederschlag sofort, während coagulirte Eiweisskörperchen dadurch hart werden und sich nicht lösen.

Zum Nachweis von Stärke in den Theeblättern empfiehlt Lagerheim[2]) Jodmilchsäure; dieselbe wird erhalten durch Auflösung eines Jodsalzes in heissem Milchsäuresyrup. Während die Milchsäure das Gewebe der durchscheinend macht, verursacht das Jod die Blaufärbung der Stärke. Lagerheim behauptet, dass es ihm auf diese Weise gelungen sei, in Theeblättern, die bereits mit heissem Wasser ausgezogen waren, die Stärke noch nachzuweisen. In extrahirten Blättern erscheinen die in den Zellen vorhandenen Stärkekörner an den Spalten deutlich aufgebläht; sonst aber sind sie unverändert und klein.

Thee aus Blättern der kaukasischen Preisselbeere (Vaccinium Arctostaphylos); von B. Lorenz[3]). Nach einer Mittheilung des Verf.'s ist die Theeverfälschung in Russland stark entwickelt. Abgesehen davon, dass demselben bereits gebrauchter Thee beigemischt wird, werden selbst ausschliesslich Blätter der kaukasischen Preisselbeere als Thee verkauft. Mikroskopisch lassen sich diese Blätter leicht an den keulenartigen Haaren erkennen, welche an den Rändern der Blätter sitzen.

Anatomische Untersuchungen der Mateblätter unter Berücksichtigung

---

1) Chem.-Ztg. 1901, Rep. 276. 2) Svensk. Farm. Tidskr. 1901, No. 67. 3) Apoth. Ztg. 1901, 694.

ihres Gehaltes an Theïn wurden von Ludwig Cador[1]) ausgeführt. Es wird die Anatomie des Blattes bei den drei, in ihren Arten Mate liefernden Gattungen, Ilex, Villarezia und Symplocos und im Anschluss daran der Nachweis des Theïns, wobei sich der Verfasser der Methode von Molisch bediente, beschrieben.

Paraguaythee als Volksgetränk; von R. v. Fischer-Treuenfeld[2]).

Analytische Beiträge zum Paraguaythee; von K. Dieterich[3]).

Gewürze.

Der Aschengehalt der Capsicumfrüchte; von Walther H. Lenton[4]). Der Wassergehalt von 4 Proben von Capsicum minimum lag zwischen 8,0 und 9,7 % der Aschengehalt der lufttrockenen Substanz zwischen 4,5 und 5,8 %. Fünf Proben von Capsicum annuum enthielten 9,1 bis 10,4 % Wasser und 4,3—5,9 % Asche.

Ueber Cardamomen aus den deutschen Colonien berichtete Niederstadt[5]) auf der Naturforscherversammlung zu Hamburg.

Der Aschengehalt der Cardamomenfrüchte, -Samen und -Schaalen wird nach H. G. Greenish[6]) am besten durch langsam ansteigendes Erhitzen bestimmt, bis schliesslich bei heller Rothgluth eine grauweisse Asche entstanden ist. Die Samen zerplatzen leicht beim Erhitzen und springen dann aus dem Platintiegel. Es empfiehlt sich deshalb, dieselben vorher zu pulvern und ebenfalls langsam (2—3 Stunden) zu erhitzen. Ihre Asche sieht meist mehr oder weniger schiefergrau aus. Dieselbe enthält aber immer noch organische Verbindungen, welche in den durch Silicate stark verdickten Zellen der inneren Samenschaale vielfach dem Erhitzen Stand halten, auch bei wiederholtem Glühen. Behandelt man die Asche der Samen mit Salzsäure, so bleiben die Kieselsäureskelette als dunkle Masse zurück, welche von Neuem geglüht werden, am besten jedoch nicht so weit, dass die Masse schmilzt. Das Verhältniss zwischen dem Gewichte der ganzen Fruchtkapsel, des Pericarps und der Samen gestaltet sich nach Greenish's zahlreichen Feststellungen wie folgt. Mysore-Ceyloncardamomen enthalten 25 bis 34,8 % Perikarp und 75 bis 65,2 % Samen; Malabar-Ceyloncardamomen 24 bis 52,6 % Perikarp und 76 bis 47,4 % Samen; Mangalorecardamomen durchschnittlich 20 % Pericarp und 80 % Samen und Long white natives 22,7 bis 39,2 % Pericarp und 77,3 bis 60,8 % Samen. Der Aschegehalt dieser vier Cardamomen schwankte bei den Samen zwischen 3,51 bis 13,87 %, den Fruchthüllen zwischen 6,81 und 16,07 und den ganzen, lufttrocknen Früchten zwischen 4,3 und 14,25 %. Den höchsten Aschengehalt zeigten die (in Deutschland officinellen) Malabarcardamomen,

1) Bot. Centralbl. 1900, 241.
2) Ber. d. D. Pharm. Ges. 1901, 241; Ztschr. f. Unters. d. Nahr.- u. Genussmittel 1902, 85.
3) Ber. d. D. Pharm. Ges. 1901, 253; Ztschr. f. Unters. d. Nahr.- u. Genussm. 1902, 86. 4) Pharm. Journ. 1901, 558.
5) Ztschr. f. Unters. d. Nahr.- u. Genussm. 1901, 1174.
6) Pharm. Journ. 1901, No. 1601.

nämlich 6,61 bis 14,25 % in den ganzen Früchten, 11,16 bis 14,59 % in den Fruchthüllen und 5,11 bis 13,87 % in den Samen.

Das Ergebniss der Untersuchung einer Anzahl Proben von *Gewürznelken* theilte A. Mac Gill[1]) mit: Die Zusammensetzung verschiedenen Nelkensorten erhellt aus folgenden Zahlen:

I Penang-Nelken: Wasser 5,0—7,4 %. Gesammte flüchtige Substanz 20,7—24,3 %. Flüchtiges Oel 14,8—17,2 %. Gesammtextract 24,4—28,2 %. Nicht flüchtiges Oel 9,5—12,0 %. — II. Amböyna-Nelken: Wasser 5,5—6,7 %. Gesammte flüchtige Substanz 23,5—25,9 %. Flüchtiges Oel 18,0—19,2 % Gesammtextract 26,5—29,2 %. Nicht flüchtiges Oel 8,2—10,0 %. — III. Zansibar-Nelken Wasser 4,1—6,7 % Gesammte flüchtige Substanz 18,4—24,3 %. Flüchtiges Oel 12,1—18,3 %. Gesammtextract 21,3—28,1 %. Nichtflüchtiges Oel 8,0—10,7 %.

Das Wasser wurde bestimmt durch 24stündiges Stehenlassen des Pulvers über Schwefelsäure unter vermindertem Druck, die Gesammtmenge der flüchtigen Stoffe durch 24stündiges Trocknen im Lufttrockenschrank bei 98° und der Gesammt-Extractgehalt durch Extraction mit Petrolaether im Soxhlet'schen Apparat.

Nachweis von Stielen in Gewürznelkenpulver. In den Blüthenknospen von Eugenia aromatica ist kein grüner Farbstoff (Chlorophyll) enthalten, während die Stiele stark chlorophyllhaltig sind. Will man in gemahlenen Gewürznelken Stiele nachweisen, welche vielfach als Verfälschungsmittel Anwendung finden, so soll man in folgender Weise verfahren: Man schüttelt eine kleine Menge des Pulvers mit Alkohol, lässt absetzen und prüft das Spectrum des Auszuges. In gleicher Weise untersucht man einen ausschliesslich aus Blüthenknospen bereiteten alkoholischen Auszug. Ans dem Vergleiche beider Spectren lässt sich leicht ein Schluss auf eine mehr oder weniger grobe Verfälschung des Pulvers mit Stielen schliessen[2]).

Untersuchungen über den Ingwer des Handels, welche sich insonderheit auf die Feststellung des Aschegehaltes, der Feuchtigkeit, des Oelgehaltes, Harzgehaltes und der in Wasser, Alkohol und Aether löslichen Bestandtheile bezogen, haben Russel Bennet[3]) zu Ergebnissen geführt, die (gekürzt und z. Th. nach Durchschnittszahlen berechnet) in folgender Tabelle zusammenfasst sind. Die für den Gehalt an ätherischem Oel angegebenen Zahlen sind nur als annähernd richtige zu bezeichnen. (Tabelle siehe folgende Seite.)

Diese Tabelle zeigt, dass afrikanischer und Cochinchina-Ingwer harzreicher ist als der Jamaica-Ingwer, und dass der für die Droge in der Litteratur angegebene Aschengehalt vielfach zu hoch berechnet ist. Aus dem Verhalten der Asche und der Menge des wässrigen Extractes lässt sich mit einiger Sicherheit ermitteln, ob eine bereits extrahirte Droge vorliegt oder nicht. Es ist dies voraussichtlich der Fall, wenn die Menge der wasserlöslichen Asche

---

1) Analyst. 1901, 123; Ztschr. f. Unters. d. Nahr.- u. Genussm. 1901, 783.
2) Analyst. 1901, November.
3) Pharm. Journ. 1901, No. 1609.

Es enthält	Asche %	Asche in Wasser löslich %	Wasser %	äther. Oel %
Jamaica-Ingwer . . .	1,3—4,3	1,89—2,16	10,2—13,5	0,2—0,9
do. gepulvert	1,4—3,5	1,0—2,9	10,2—15,0	0,5—1,2
Cochinchina-Ingwer .	2,9—4,2	1,0—3,0	10,0—13,0	—
do gepulvert	2,0—4,2	0,3—2,5	10,2—13,6	—
Afrikan. Ingwer . . .	3,2—4,1	2,1—2,3	12,1—15,2	—
do. gepulvert	2,2—4,2	1,6—2,5	12,2—15,2	—

Es enthält	Harz %	In Wasser lösliche Bestandtheile %	In Aether lösliche Bestandtheile %	In Alkohol lösliche Bestandtheile %
Jamaika-Ingwer . . .	3,9—5,6	8,9—15,2	2,6—6,4	3,1—5,2
do. gepulvert	2,8—5,7	7,2—15,0	2,9—4,6	3,0—4,2
Cochinchina-Ingwer .	5,0—6,7	6,4—14,0	—	—
do. gepulvert	5,4—6,5	7,0—12,2	—	—
Afrikan. Ingwer . . .	5,4—6,3	10,1—13,1	—	—
do. gepulvert	4,6—6,5	7,2—11,8	—	—

unter 1,7 % und die des wässrigen Extractes unter 8 % sinkt. Die niedrigsten Zahlen in der zweiten Kolumne der Tabelle entsprechen nachweislich bereits extrahirtem Ingwer. Für das Arzneibuch schlägt R. Bennet folgende Forderungen vor: Mindestens 5 % des mit 90 %igem Alkohol gewonnenen Harzextractes, mindestens 1,5 % wasserlöslicher Asche und mindestens 8,5 % kalt bereiteten wässrigen Extractes.

Beobachtungen bei der Furfurolbestimmung im Pfeffer; von A. Hilger[1]). Zur Bestimmung des Pentosangehaltes des Pfeffers führt Verf. die Furforolbestimmung in folgender Weise aus: 5 g gepulverter Pfeffer werden mit Alkohol und Aether völlig extrahirt und darauf mit etwa 100—150 cc Salzsäure (von 1,06 spec. Gewicht) bei 150—160° der Destillation unterworfen, unter allmählichem Zusatz von neuer Salzsäure, bis die Menge des Destillats 400 cc beträgt. Der Destillations-Apparat ist völlig geschlossen, und es wird während der Destillation Kohlensäure durchgeleitet. Das Destillat wird mit Natronlauge vorsichtig unter Abkühlung und ununterbrochenem Rühren neutralisirt, mit Essigsäure schwach angesäuert und eine Lösung von 2 g salzsaurem Phenylhydrazin und 3 g Natriumacetat in 20 cc Wasser unter Rühren und Einleiten von Kohlensäure hinzugefügt. Sobald das entstandene Osazon sich zusammenballt, wird dasselbe durch ein Allihn'sches Rohr abfiltrirt und mit 100 cc Wasser gewaschen. Darauf wird das Osazon in Alkohol gelöst, die Lösung in einer Platinschaale bei 60—70° im Vacuum verdunstet und der Rückstand gewogen.

1) Ztschr. f. Unters. d. Nahr.- u. Genussm. 1901, 1141.

Ueber eine Verfälschung des Pfeffers mit den Früchten von Myrsine africana und Embelia ribes Burm.; von A. Mennechet[1]). Da der Nachweis dieser Früchte im Pfefferpulver auf mikroskopischem Wege Schwierigkeiten macht, empfiehlt Verf. folgende chemische Probe: Man zieht das Pulver mit Aether aus, versetzt die ätherische klare gelbe Flüssigkeit mit dem mehrfachen Volumen Wasser und fügt Ammoniak hinzu. Bei Anwesenheit der gegenannten Verfälschung tritt eine dunkelrothe Färbung auf, welche beim Ansäuren wieder verschwindet. Reines Pfefferpulver giebt bei dieser Probe keinerlei Färbung.

Pfeffer-Verfälschung; von V. Mainsbrecq[2]). Als neues Fälschungsmittel des weissen Pfeffers hat Verf. Leinkuchenmehl entdeckt. Der Nachweis desselben gelingt leicht auf mikroskopischem Wege.

Künstliche Pfefferkörner werden, wie der Verein schweizerischer analytischer Chemiker[3]) schreibt, von Mailand in die italienische Schweiz eingeführt. Die weissen Körner waren ganz glatt, rund bis oval und ungefähr gleich gross, auch gleich schwer, wie echte weisse Pfefferkörner. Die schwarzen Körner hatten eine regelmässig granulirte Oberfläche, rundliche Form und waren ausgebildeten schwarzen Pfefferkörnern ziemlich gleich gross, aber etwa $^1/_3$ schwerer als solche. Der Aschengehalt betrug bei den weissen Körnern 2,6 %, in verdünnter Salzsäure 1 % unlöslich, bei den schwarzen Körnern 4,6 %, davon 2,4 % Sand. In Wasser sanken die Körner beider Sorten unter und zerfielen nach und nach zu Pulver. Bei beiden Sorten war ein Kern und eine Umhüllung auf dem Querschnitt deutlich erkennbar. Ersterer bestand aus Weizenstärke, die durch ein im Wasser lösliches Bindemittel zusammengehalten wurde, letztere aus Rückständen der Olivenölbereitung, welche gemahlen als „Sansa“ im Handel vorkommen. Die schwarzen Körner waren mit aufgeklebten Sandkörnchen bedeckt und dunkel überfärbt. Beide Sorten schmeckten brennend, wahrscheinlich von beigemengter Paprika herrührend.

Natürlicher und künstlicher Pfeffer; von Guiseppe Teyxeira und Bimbi-Ferruccio[4]).

Safran. A. Hilger[5]) macht darauf aufmerksam, dass die in die „Vereinbarungen“ aufgenommene Erklärung der Bezeichnung *Feminell* unrichtig ist. In den Vereinbarungen ist als Verfälschungmitttel für Safran angegeben „Feminell, die Griffel der Safranblüthe, sie besitzen die gleichen Gewebe wie die Narbe, enthalten jedoch nicht den rothen Farbstoff“. Feminell ist aber eine Bezeichnung für die Blüthen von Calendula officinalis (Ringelblume), wahrscheinlich auch anderer Compositen.

---

1) Journ. Pharm. Chim. 1901, 557; Ztschr. f. Unters. der Nahr-. u. Genussm. 1902, 371.
2) Bull. Assoc. Belge Chim. 1901, 335.
3) Schweiz. Wchschr f. Chem. u. Pharm. 1901, 215.
4) Boll. Chim. Farm. 1900, 534; Ztschr. f. Unters. d. Nahr.- u. Genussm. 1901, 382. 5) Ztschr. f. Unters. d. Nahr-. u. Genussm. 1901, 1400.

Verfälschter Safran; von F. Daëls [1]). Eine Safranprobe, welche ein gutes Aussehen zeigte, besass einen Wassergehalt von 13%, einen Aschengehalt von 26%. In der Asche fanden sich grosse Menge Borsäure, Kalium, und Kohlensäure. Beim Einweichen des Safrans in lauwarmen Wasser erhielt Verfasser eine sauer reagirende Flüssigkeit in welcher Kalkwasser einen Niederschlag erzeugte, der auf Zusatz von Essigsäure wieder verschwand. Verf. vermuthet, dass der Safran mit einer concentrirten Lösung von Kaliumborotartrat behandelt worden ist.

Quantitative Bestimmung von Sandelholz im Safran. Um in einem mit erheblichen Mengen Sandelholz verfälschten Safranpulver annähernd genau den Sandelholzgehalt feststellen zu können, da die Schätzung der mikroskopischen Bilder häufig im Stich lässt, bestimmte *A. Beythien* [2]) zuerst den Rohfasergehalt im reinen Sandelholz und dann im reinem Safran. Bei der Rohfaserbestimmung im Safran empfiehlt es sich, vorher den Farbstoff mit Wasser zu entfernen. Gleichzeitig bestimmte der Verfasser auch den Rohfasergehalt des Saflors und fand folgende Werthe im Durchschnitt: Sandelholz = 62,52 %, Saflor = 12,20 %, Safran = 5,03 % Rohfaser. Der vorliegende verfälschte Safran enthielt 20,33 % Rohfaser, woraus sich unter Annahme des Rohfasergehalts im Safran zu 5 % und im Sandelholz zu 62,5 % die Verfälschung mit Sandelholz zu 26,6 % berechnen lässt.

Kultur und Aufbereitung der Vanille in Mexiko; von P. Preuss [3])

Ueber *verfälschte Vanille* berichtete H. Lecomte [4]). Geringwerthiger Vanille wird zuweilen durch Aufsublimiren von Benzoësäure ein besseres Aussehen verliehen. Um diese Fälschung nachzuweisen, mischt man eine schwache Lösung von Phloroglucin in Alcohol mit dem gleichem Volumen Salzsäure und giebt zu der Mischung einige von der Vanille entnommene Krystalle. Liegt Vanillin vor, so erhält man sofort eine Rothfärbung der Mischung, während Benzoësäure keine Färbung erzeugt.

Beiträge zur Kenntniss des Zimmt; von C. Hartwich [5]). Der Verf. giebt eine eingehende anatomische Beschreibung zahlreicher Zimmtsorten aus der pharmakognostischen Sammlung des Polytechnikums zu Zürich.

Bier.

Probeentnahme von Bier. Der Verein schweizer analytischer Chemiker hat auf seiner Jahresversammlung zu Basel 1901, folgende Beschlüsse bezüglich der Probeentnahme von Bier gefasst: Bei der Fassung und Untersuchung von Bierproben sind ausser den allgemein geltenden Grundsätzen, wie sie im Schweizerischen Lebensmittelbuch niedergelegt sind, noch folgende Special-Vorschriften zu beobachten: 1. Zur Beurtheilung eines Bieres auf Qualität oder momentanen Gesundheitszustand (betreffend Aussehen, Geschmack und

1) Journ. de Pharm. d'Anvers 1900, 417.
2) Ztschr. f. Unters. d. Nahr.- u. Genussm. 1901, 368.
3) Ber. d. D. pharm. Ges. 1901, 24; Apoth. Ztg. 1901, 94.
4) Bull. Scienc. Pharmacol. 1901, 12.
5) Archiv. d. Pharm. 1901, 181.

Geruch) muss, insofern der Brauer hierfür verantwortlich erklärt werden soll, die Probe immer direct aus einem noch nicht geöffnet gewesenen Transportgefäss entnommen werden. Ebenso sollen Bierflaschen, deren Inhalt in gleichem Sinne zur Untersuchung bestimmt ist, den unverletzten Originalverschluss der Brauerei tragen. — 2. Von jedem zur Untersuchung bestimmten Bier sollen mindestens zwei Proben erhoben und mit einer Aufschrift versehen werden, welche den Namen des Inhabers (Bierwirth, Verkaufsstelle), die Firma der liefernden Brauerei, die Fassnummer, Zeit und Ort der Probeentnahme und die Unterschrift der Fassungsbeamten trägt. Die eine dieser amtlich versiegelten Proben ist dem Inhaber des Bieres zu übergeben. — 3. Die gut gereinigten Probeflaschen sollen unter möglichster Vermeidung von Kohlensäureverlust (Schaumbildung) bis auf wenige Cubikcentimeter gefüllt und mit tadellosem, reinem Verschluss versehen werden. — 4. Die Probe soll möglichst bald ins Laboratorium befördert, so rasch wie möglich untersucht und in der Zeit zwischen Fassung und Untersuchung kühl gehalten werden. Im Gutachten soll das Datum der Prüfung auf Aussehen, Geschmack und Geruch angegeben werden. — 5. Die Brauerei soll nur dann für die Qualität oder den momentanen Gesundheitszustand (betreffend Aussehen, Geschmack und Geruch etc.) verantwortlich gemacht werden, wenn nachgewiesenermaassen seit der Ablieferung des betreffenden Bieres aus der Brauerei bis zur Probefassung nicht mehr als 14 Tage verflossen sind und die Probefassung nach Maassgabe von Ziffer 1 stattgefunden hat — 6. Wenn der amtliche Chemiker ein Bier wegen Trübung, schlechtem Geschmack etc. beanstandet, soll dies dem Inhaber und der Brauerei sofort zur Kenntniss gebracht werden, unter Angabe von Ort und Zeit der Probefassung, Fassnummer und Datum der Untersuchung. — 7. Im Falle der Beanstandung eines Bieres soll die zuständige Administrativbehörde (Gesundheitscommission etc.) alle Maassnahmen und Erhebungen treffen (z. B. Probefassung an anderen Ausschankstellen oder in der Brauerei), die geeignet sind, das Maass der Verschuldung festzustellen, welches einerseits der Bierausschankstelle, andererseits der betreffenden Brauerei zufällt[1]).

Zum Nachweise künstlicher Süssstoffe im Bier macht Sartori[2]) darauf aufmerksam, dass in den nach bekannter Weise hergestellten Aether-Petrolätherauszug nur die nach der Definition des Gesetzes vom 6. Juli 1898 als „künstliche" zu bezeichnenden Süssstoffe übergehen, während die natürlichen Süssstoffe, wie Rohrzucker, Trauben-, Stärke-, Milchzucker, Malzextract, Glycerin, Mannit, Dextrin und Honig, Süssholzextract, Datteln- und Feigenextract, keinen süssschmeckenden Aether-Petrolätherextract ergaben. Es genügt also, wenn der Rückstand, entweder direct oder mit Natriumbicarbonatlösung aufgenommen, einen süssen Geschmack zeigt, zum Nachweis von „künstlichen" Süssstoffen, was unter Umständen von Wichtigkeit ist, weil die Menge des Extractes, namentlich wenn ein Theil als Beweisstück aufbewahrt werden soll, meist nicht zur Anstellung weiterer Identitätsreactionen genügt.

Zur Unterscheidung von Hopfen und Quassia dampft Alfr. C. Chapmann[3]) die zu untersuchende Flüssigkeit zur Trockne ein, trocknet im Luftbade, zerreibt den Rückstand und zieht mit Aether aus. Der eingetrocknete ätherische Auszug wird mit einer durch Kalihydrat alkalisch gemachten Kaliumpermanganatlösung

---

1) Schweiz. Wochenschr. f. Chem. u. Pharm. 1901, Nr. 48.
2) Chem. Ztg. 1901, 953. 3) Analyst., Chem. Centralbl. 1900, I. 693.

oxydiert. Säuert man das eingedampfte Filtrat an, so bemerkt man, wenn Hopfen verwendet worden war, einen sehr charakteristischen Geruch nach Baldriansäure, bei Quassia entweder einen Geruch nach Essigsäure oder einen unbestimmten Geruch, der mit dem der Baldriansäure nicht verwechselt werden kann.

Zur Kenntniss des Brauerpeches brachte Brand[1]) einige Beiträge. Er hebt hervor, dass die in den letzten Jahren in den Handel gekommenen Peche zum grössten Theil ihrem Zwecke entsprechen und schädliche Zusätze nur selten beobachtet werden. Bezüglich ihrer Zusammensetzung kann man drei Pechtypen unterscheiden: 1. Das Colophoniumharzölpech. Solche Peche werden häufig als mineralölhaltig bezeichnet, weil sie mit Methylalkohol ölige Ausscheidungen geben. Die Ursache ist aber meist ein zu grosser Wassergehalt (über 3 %) des Methylalkohols. 2. Die sog. überhitzten Colophoniumpeche. Sie werden aus Colophonium hergestellt, das durch Destillation von flüchtigen Bestandtheilen befreit ist. Sie können ihrer dunklen Farbe wegen in den Verdacht kommen, gebrauchtes Brauerpech zu enthalten. Der Nachweis des letzteren ist auf folgende Weise möglich: 5 g des Peches werden in einer Aether-Terpentinölmischung gelöst, centrifugirt, der Rückstand mit Alkohol aufgeschlemmt, wieder centrifugirt und der Rückstand mikroskopisch auf Hefereste untersucht. Zum Nachweis von Paraffin, Ceresin u. s. w. könnte die Lösung in Aceton benutzt werden, wobei diese Kohlenwasserstoffe ungelöst bleiben. 3. Mischungen von Colophonium mit Paraffin, Ceresin und Wachsarten. Diese Peche sind weniger zu empfehlen, da sie bei stärkerer Erhitzung ranzig riechende Dämpfe entwickeln, und mit solchen Pechen gepichte Gefässe ein Ausdämpfen oder Auswaschen mit warmem Wasser schlecht vertragen.

Ueber saccharinhaltige sog. „süsse Weizenmalzextracte“; von Ad. Beythien[2]).

Herstellung von Malzwein. Der Malzwürze, die einer Milchsäuregährung nicht unterworfen wird, setzt man eine milchsauer gemachte Zuckerlösung oder ein gleich behandeltes Malzextract zu und setzt die erhaltene Mischung einer Temperatur von 70—75° aus. Durch die höhere Concentrirung mittelst der zugesetzten sauren Zuckerlösung soll nicht nur die spätere Bouquetbildung und ein höherer Alkoholgehalt vorbereitet, sondern auch die Würze sterilisirt werden, ohne die Diastase der Würze wesentlich zu schädigen. Das erhaltene Product wird darauf mit reifem saurem Weinhefegut angestellt und demselben zur Erhöhung des Aromas während und nach der Gährung natürlicher, durch Hefen gebildeter Fruchtäther in Form von Fruchtätherhefenwürze zugesetzt. Nach beendeter Gährung trennt man den Jungwein von der abgesetzten Hefe und lässt ihn, falls eine vollständige Entfernung des Dextrins gewünscht wird, unter Zusatz rein gezüchteter Dextrinhefe noch weiter vergähren. Darauf erfolgt, wie bei Südweinen, eine Warmlagerung bei einer 50° nicht übersteigenden Temperatur. D. R.-P. 118085. Dr. A. Münsche[3]), Altona.

Methon. Unter diesem Namen bringt die Firma Löbel,

1) Chem. Ztg. 1901, Rep. 75.
2) Ztschr. f. angew. Chem. 1901, 247; Ztschr. f. Unters. d. Nahr.- u. Genussm. 1901, 247. 3) Durch Chem. Ztg. 1901, S. 207.

Dresden ein Getränk bezw. eine Essenz zur Herstellung desselben in den Handel, welches auf dem Etiquett als „Flüssiges Brot“ und „alkoholfreies Bier“ bezeichnet wird. Nach dem ebenfalls angegebenen Extractgehalt muss man auf ein alkoholfreies aber stark eingebrautes Bier schliessen. Nach Mittheilung von Mecko[1]) konnte derselbe in der Essenz weder Hopfen noch Malz nachweisen und scheint sie nach dessen Ansicht daher nichts weiter zu sein, als eine parfümirte mit Schaumessenz versetzte Zuckercouleur. Der Geschmack des Getränks ist der einer Brauselimonade und erinnert garnicht an Bier.

Chemische und biologische Untersuchungen über Sake-Bereitung: von J. Kozai[2]).

Wein.

Beiträge zur Chemie des Weines. M. Ripper[3]) theilt die im Wein enthaltenen Ester in durch Erhitzen nicht zersetzbare und in zersetzbare flüchtige Ester. Den Hauptbestandtheil der letzteren bildet das Aethylacetat, das nach neueren Forschungen auf dem menschlichen Organismus anregend und belebend wirken soll. Daneben finden sich noch geringe Mengen von buttersaurem und bernsteinsaurem Aethyl. Im allgemeinen sind die Rothweine reicher an flüchtigen Estern als die Weissweine, abgesehen von den Moselweinen; vielleicht ist hierin auch der Grund zu suchen für die Bevorzugung von Rothweinen zu medicinischen Zwecken. Von nicht flüchtigen Estern im Wein isolirte Verf. die Aethylweinsäure und die Glycerinweinsäure. Letztere, ein bräunlicher Syrup, der in Wasser und Alkohol sehr wenig löslich ist, erwies sich als ein sehr wirksames Geschmackscorrigens. Ein Zusatz von 0,1 % einer 50 %igen wässerigen Lösung dieser Glycerinweinsäure zum Wein ist im Stande, Geschmacksfehler, wie Fassgeschmack, Schimmelgeschmack, Hefegeschmack usw. und auch etwaigen Beigeschmack von frisch destillirtem Branntwein zum Verschwinden zu bringen, jedoch pflegt diese Wirkung nicht zu lange vorzuhalten.

Rocques[4]) schlägt als Normen für die *Weinanalyse* vor: 1. die directe Bestimmung des Weinsteins aufzugeben und dafür folgende Trennung bei den Bestimmungen zu machen: a) Bestimmung der Gesammtweinsäure bei einem Ueberschusse an Kalilauge, b) Bestimmung der Gesammtweinsäure, welche dem in der Asche enthaltenen Kaliumcarbonat entspricht. Nur wenn die erste Bestimmung eine höhere Zahl ergeben hat als die zweite, kann man das Vorhandensein von freier Weinsäure im Weine behaupten. 2. Immer in den analytischen Ergebnissen den Gehalt an festen und flüchtigen Säuren anzugeben und in Betreff der Summe (Alkohol + Säure) den Ueberschuss der flüchtigen Säuren davon abzuziehen, wenn dieselben 1 g pro 1 Liter überschreiten. 3. In den Weissweinen die freie schweflige Säure, die gesammte schwef-

1) Ztschr. f. öffent. Chem. 1901, 241.
2) Centralbl. f. Bact. 1900, II 385; Pharm. Centralh. 1901, 328.
3) Ztschr. f. angew. Chem. 1900, 967. 4) Chem. Ztg. 1900, 662.

lige Säure und das dem Gesammtschwefel entsprechende Kaliumsulfat zu bestimmen.

Beobachtungen zur Weinanalyse veröffentlichte K. Windisch [1]). Unter den im letzten Jahre untersuchten Handelsweinen war nicht einer, der in Bezug auf Extract, Extract minus Gesammtsäure und Extract minus nichtflüchtige Säuren die durch das Weingesetz vorgesehenen Grenzzahlen unterschritten hätte. 13 Proben hatten weniger als 1,7 g Extract in 100 cc und erwiesen sich fast alle als stark gallisirt. 3 Weine enthielten weniger als 0,14 g Mineralbestandtheile in 100 cc und 6 weniger als 0,15 g. Vier von diesen waren stark gallisirt, zwei waren Moselweine und drei Naheweine, die bei hohem Extractgehalte als nicht gallisirt gelten mussten, die aber auch bekanntermaassen oft geringen Aschengehalt besitzen. Salpetersäure enthielt keiner dieser 5 Weine. 11 Weine waren überzuckert, d. h. es war dem Moste mehr Zucker zugesetzt worden, als die Hefe vergähren konnte. Ein Wein, ein 1899er Deidesheimer Gewächs, enthielt in 100 cc 0,520 g Zucker, 11,21 g Alkohol, 5,014 g Gesammtextract, 0,391 g Mineralbestandtheile und 1,05 g Gesammtsäure. Es war also ein kräftiger Wein aus sehr reifen Trauben, der infolge seines hohen natürlichen Zuckergehaltes noch nicht ganz durchgegohren war. Solche Weine brauchen längere Zeit, um sich auszubauen. Dann wurden noch drei Tresterweine gefunden, die noch 3 bis 5 g Zucker enthielten, da durch starken Essigstich (0,368 bis 1,098 g flüchtige Säure in 100 cc) die Weitergährung verhindert war. Das Glycerin-Alkoholverhältniss schwankte bei 13 Weinen zwischen 100:6,0 und 100:12,0 bei Alkoholgehalten von 6,74 bis 8,75 g in 100 cc. Die Bestimmung der flüchtigen Säuren ist von grosser Bedeutung für die Beurtheilung der Weine, da bei Krankheiten, nicht nur beim Essigstiche, häufig eine Vermehrung derselben eintritt. Die flüchtigen Säuren entstehen aus dem Alkohol, aber ein hoher Alkoholgehalt verhindert die Bildung derselben. Rothweine und namentlich Obstweine enthalten stets grössere Mengen wie Weissweine. Die Beurtheilung in Bezug auf die flüchtigen Säuren ist nicht ganz einfach, da die Wirkung auf den Geschmack nicht proportional der Menge derselben ist; hoher Gehalt an anderen Bestandtheilen, hohe Alkalinität, verdecken die flüchtigen Säuren mehr oder weniger. Auch ist die Art der Säuren und etwa entstandenen Nebenproducte der Essiggährung, namentlich Essigäther, nicht ohne Einfluss. Bezüglich des Weinsäuregehaltes und des Möslinger'schen Säurerestes (Gesammtsäure minus flüchtige Säuren, freie Weinsäure und die Hälfte der halbgebundenen Weinsäure) wurden fünf Proben gefunden, bei denen dieser Säurerest kleiner als 0,28, die von Möslinger angegebene Grenze, war, und eine Probe, bei der er nur wenig grösser war. Bei der Bestimmung der schwefligen Säure ist es nothwendig, die freie und die gebundene Säure getrennt zu bestimmen nach dem directen Titrirver-

1) Chem. Ztg. 1901, 521.

fahren von Ripper, da die gebundene Säure geschmacklich in keiner Weise sich bemerkbar macht, während die freie Säure in zu grosser Menge einen rauhen Geschmack und einen kratzenden Nachgeschmack bewirkt. Unreiner Stärkezucker wird nur selten in Weinen gefunden. Ein Haustrunk aus Trestern enthielt solchen. Er enthielt 0,395 g direct reducirenden Zucker; nach Verzuckerung der dextrinartigen Stoffe durch Erhitzen mit Salzsäure wurde 1,138 g reducirender Zucker gefunden. Der Wein drehte 1° Wild nach rechts. Nach dem Vergähren und Behandeln mit Alkohol nach dem officiellen Verfahren drehte die Flüssigkeit 1,3° Wild nach rechts. Saccharin wurde nur in einem Schaumweine gefunden, der in 100 cc 0,0119 g entsprechend 3,5 g Rohrzucker enthielt, während nur 0,189 g Zucker vorhanden waren. Von Weinkrankheiten und Fehlern wurde Schimmelgeschmack und Fassgeschmack beobachtet, andere rochen und schmeckten faulig. Kreosotgeschmack wurde zweimal gefunden, wobei als Ursache eine nahe den Weinbergen liegende Imprägniranstalt festgestellt wurde. Böckser kam mehrmals zur Beobachtung; stets konnte Schwefelwasserstoff nachgewiesen werden. Rahn (fuchsig, braun) und schwarz gewordene Weissweine wurden öfter eingesandt. Letztere enthalten gerbsaures Eisenoxyd. Mäuselnde Weine enthielten stets beträchtliche Mengen flüchtiger Fettsäuren. Auch zäh, lang oder weich gewordene Weine und trübe Weine, bei denen die Trübung häufig von Hefe herrührte, oder von falsch angewendeten Schönungsmitteln, wurden untersucht.

Ergebnisse der Untersuchung reiner Naturweine des Jahres 1899; von Karl Windisch[1]).

Neue Gesichtspunkte zur chemischen Beurtheilung des Weines; von L. Grünhut[2]).

Ueber die Extractbestimmung in den Weinen nach einigen aerometrischen Verfahren; von F. Carpentieri[3]).

Bei der Bestimmung des Extractes in Weinen erhielt A. Hubert[4]) recht gute, constante Werthe, wenn er 5 cc Wein, absorbirt durch mehrere Stücke sehr porösen Filtrirpapieres (Schleicher & Schüll), in einem Uhrglase 4 Stunden lang bei 50° im Vacuum verdampfte. Verf. verfährt folgendermaassen: Auf den Boden des Vacuumapparates wird eine grosse Krystallisirschaale mit concentrirter Schwefelsäure gestellt und auf diese Schaale mit Hülfe eines Dreiecks aus Kupferdraht das Uhrglas gelegt. Der hermetisch verschlossene Apparat wird dann in einen Behälter, der Wasser von 50° enthält, gebracht. Dann wird mittels Wasserstrahlpumpe Vacuum hergestellt, darauf die Verbindung geschlossen

---

1) Ztschr. f. Unters. d. Nahr.- u. Genussm. 1901, 625.
2) Naturforscherversammlung Hamburg 1901; Ztschr. f. Unters. d. Nahr.- u. Genussm. 1901, 1161.
3) Staz. sper. agrar. Ital. 1900, 341; Ztschr. f. Unters. d. Nahr.- u. Genussm. 1901, 992.
4) Rev. gén. Chim. pure et appliqu. 1900, S. 374; durch Chem.-Ztg. 1900, Rep. 168.

und die Temperatur von 50° 4 Stunden hindurch beibehalten. Bei geringerer Dauer erhielt Verf. nur schwankende Ergebnisse, bei 5stündigem Erwärmen war das Gewicht des Extractes stets constant. Auch wässerige Glycerinlösungen, die unter gleichen Verhältnissen zur Verdampfung gebracht wurden, gaben ziemlich übereinstimmende Resultate.

Ueber die Bestimmung des Extractes im Wein; von Henry Lasne [1]). Verf. empfiehlt das Verdampfen des Weines in luftverdünntem Raume bei wenig erhöhter Temperatur. Um das Stossen und die Condensation der Dämpfe im Kolbenhalse zu vermeiden, lässt man durch ein Capillarröhrchen einen sehr schwachen Luftstrom durch den Kolben streichen, wobei die Luftverdünnung nur wenig vermindert wird. Man erwärmt 10—50 cc Wein in einem Kölbchen von 100—125 cc Inhalt, welcher mit der Luftpumpe verbunden ist, im Wasserbade zunächst auf 35°, dann allmählich höher, aber ohne dass die Flüssigkeit in's Sieden geräth, bis zuletzt auf 60°. Bei Verwendung von 10 cc Wein erhält man in höchstens zwei Stunden constantes Gewicht. Nach dem gleichen Verfahren kann man auch das Glycerin bestimmen, wenn man den Wein im Luftbade bis zuletzt auf 180° erhitzt, dass Destillat auffängt und in demselben das Glycerin mit Kaliumdichromat bestimmt.

Beiträge zur Weinanalyse; von Maurice Bernard [2]). Verf. ist der Ansicht, dass die vom Weingesetz festgesetzte Zahl 1,60 als Minimalextractgehalt für manche elsass-lothringsche Weine zu hoch gegriffen ist, da garantirt reine Weine dieser Herkunft einen unter 1,60 liegenden Extractgehalt aufweisen können.

Franz Freyer [3]) schlägt vor, den *Extractgehalt* bei allen, auch bei nicht süssen Weinen, aus dem spec. Gewicht des auf das ursprüngliche Volumen gebrachten Destillationsrückstandes zu bestimmen. Zur *Säurebestimmung* bemerkt er folgendes: Wenn auch die durch Titration bestimmbare Acidität durch eine ganze Anzahl zum Theil noch garnicht genau bekannter Säuren und saurer Salze bedingt ist, so ist doch die Veränderung des Säuregehalts beim Lagern eines frisch vergohrenen Mostes nahezu vollständig auf die Ausscheidung von Weinstein zurückzuführen. Nun ist aber die hierbei ausgeschiedene Gewichtsmenge Weinstein und die hierdurch bedingte Verringerung des Gesammtextractes nicht identisch mit der Abnahme der Säuremenge, wenn diese als Weinsäure berechnet wird, da je 188 Theile Weinstein nur 75 Theile freier Säure entsprechen. Daraus folgt, dass der für die Beurtheilung wichtige säurefreie Extractrest nach erfolgter Weinsteinausscheidung niedriger gefunden wird als vorher. Er empfiehlt daher der Weinsteinbestimmung im Weine eine erhöhte Wichtigkeit beizumessen und dieselbe immer im Gutachten anzugeben, als freie Säure aber jene Säuremenge anzuführen, die

1) Annal. chim. anal. 1900, 402; Ztschr. f. Unters. d. Nahr.- u. Genussm. 1901, 654. 2) Pharm. Ztg. 1901, 1005.
3) Oesterr. Chem. Ztg. 1901, 129.

von der Gesammtacidität nach Abzug des für die Titration des Weinsteins selbst verbrauchten Alkalis übrig bleibt. Der Extractrest wäre dann gleich dem Gesammtextracte minus Weinstein und minus der freien Säure.

Ein practisches Wägegläschen für die Glycerinbestimmung im Wein wurde von C. A. Neufeld[1]) beschrieben. Das Gläschen ist mehr flach wie hoch, im unteren Theile vom Stopfen ab ausgebaucht und so gross, dass es bequem in eine Zelle des Möslinger'schen Wassertrockenschrankes hineinpasst. Die Form verringert die Gefahr eines Glycerinverlustes durch mechanisches Mitgerissenwerden bedeutend.

Bei der *Phosphorsäurebestimmung im Wein* nach der Reichsmethode machte Sartori[2]) die Bemerkung, dass die Erhitzung der Lösung beim Fällen des Ammoniumphosphormolybdatniederschlags auf 80 ° C., wie vorgeschrieben ist, nicht immer genügt, um die Phosphorsäure quantitativ zu fällen. Oefter kommt es auch vor, dass zwar die Fällung quantitativ wird, der Niederschlag aber nicht sofort entsteht, sondern erst nach einigen Stunden fällt. Diese Schwierigkeit wird überwunden durch ein stärkeres Erhitzen der Lösung, mindestens durch Einhängen des Gefässes in ein kochendes Wasserbad. Ferner empfiehlt Verfasser auch, die Phosphatlösung vor der Fällung etwas einzuengen, da durch das Ausziehen der Kohle und das öftere Nachwaschen ein ziemlich grosses Flüssigkeitsvolumen entsteht, während zur quantitativen Fällung die Lösung möglichst concentrirt sein soll. Ausserdem bemängelt Sartori, dass in der erwähnten Vorschrift bei dem Lösen des Molybdatniederschlages in Ammoniak nicht die Stärke der anzuwendenden Ammoniaklösungen angegeben ist, obgleich auch der Ammoniakgehalt von Einfluss auf das Resultat ist. Nach Fresenius soll er annähernd 2,5 % betragen. — Hierzu bemerkt Woy[3]) dass der Grund für die obige Erscheinung darin zu suchen ist, dass ein Theil der Phosphorsäure sich beim Veraschen in Pyrophosphat umwandelt, welches sich der Fällung mit Ammoniummolybdat entzieht. Durch Kochen tritt die Rückverwandlung in Orthophosphorsäurehydrat sofort ein. Die Umwandlung in Pyrophosphat wird hintangehalten, wenn genügende Mengen Carbonate vorhanden sind. Wird aber die Asche mit Salpetersäure ausgezogen, so werden die Carbonate entfernt, während die Phosphorsäure der Kohle nie ganz entzogen wird. Beim weiteren Glühen muss dann Pyrophosphatbildung eintreten.

Neuer Indicator zur Bestimmung der Gesammtsäure in Weinen. Da bei der Titration von Syrupen oder anderen dunkel gefärbten Flüssigkeiten die gebräuchlichen Indicatoren meist versagen, empfahl schon Lachaux 1892 eine Mischung von Korallin und Malachitgrün, welche durch Alkalien purpurroth, durch Säuren

---

1) Ztschr. f. Unters. d. Nahr.- u. Genussm. 1901, 840 Abbldg.
2) Chem. Ztg. 1901, 263. 3) ebenda 1901, 291.

grün gefärbt wird. Er löst 3,1 g Korallin in 150 cc 90% igem Alkohol, neutralisirte die Lösung und fügte eine Lösung von 0,5 g Malachitgrün in 50 cc Alkohol hinzu. C. G. Runyan[1]) hat nun diesen Indicator bei der Bestimmung der Gesammtsäure in Roth- und anderen Weinen benutzt und damit sehr gute Resultate erhalten. Er verdünnt 10 cc des Weines mit 300 cc siedenden Wassers, kocht auf zur Vertreibung der CO_2, kühlt auf 75° ab und setzt 10 Tropfen der Indicatorlösung hinzu. Er titrirt dann mit $^1/_{10}$-Normal-Natronlauge bis zur deutlichen Rothfärbung und titrirt den Ueberschuss an Alkali mit $^1/_{10}$-Normalsäure zurück, bis grüne Färbung auftritt.

Einige Fehlerquellen bei der Bestimmung der flüchtigen Säuren im Wein; von Curtel[2]). Verf. macht darauf aufmerksam, dass die Bestimmung der flüchtigen Säuren nach der üblichen Methode oft zu hohe Resultate liefert, weil durch die Einwirkung der nichtflüchtigen Säuren auf Salze der flüchtigen Säuren letztere abgespalten werden, ebenso können auch Ester der flüchtigen Säuren gespalten werden. Um diese Fehlerquellen zu vermeiden kann man in der Weise verfahren, dass man nicht die flüchtigen Säuren bestimmt, sondern in dem durch Abdestilliren mit Wasserdampf von den flüchtigen Säuren befreiten Wein die nicht flüchtigen Säuren bestimmt. Aus der Differenz der Gesammtsäuren und der nichtflüchtigen Säuren ergiebt sich dann die Menge der flüchtigen Säuren. Zur Verjagung der flüchtigen Säuren soll ausgekochtes destillirtes Wasser verwendet werden, da auch die Kohlensäure einen kleinen Fehler bedingt.

Die Bestimmung der flüchtigen Säuren im Wein; von X. Rocques und G. Sellier[3]). Die Verff. bestimmen ebenfalls die flüchtigen Säuren nicht direct, sondern in der von Curtel angegebenen Weise indirect. Die von Curtel erwähnten Fehlerquellen halten die Verff. für nicht erheblich. Beim Verjagen der flüchtigen Säuren ist darauf zu achten, dass das Volumen der Flüssigkeit dasselbe bleibt, da bei starker Concentration Zersetzungen der nicht flüchtigen Säuren eintreten können. Zur Destillation von kleinen Mengen Wein (10 cc) mit Wasserdampf hat Sellier[4]) einen besonderen Apparat construirt.

Ueber Bestimmung der flüchtigen Säuren und der Chloride im Weine hat A. Kleiber[5]) im Auftrage der Commission für Revision des schweizerischen Lebensmittelbuches Versuche angestellt, nach welchen die Frage, ob im alkoholischen Destillate von 100 cc Wein, nachdem der Alkohol darin bestimmt worden, die flüchtige Säure titrirt und das Doppelte des gefundenen Werthes als Essigsäure approximativ in die Analyse eingestellt werden könne, zu bejahen

1) Journ. Americ. Chem. Soc. 23, 402—5; d. Chem. Centralbl. 1901, II, 558. 2) Annal. chim. anal. 1901, 361; Ztschr. f. Unters. d. Nahr.- u. Genussm. 1902, 481. 3) Annal. chim. anal. 1901, 414. 4) ebenda 451; Ztschr. f. Unters. d. Nahr.- u. Genussm. 1902, 481.
5) Schweiz. Wochenschr. f. Chem. u. Pharm. 1901, S. 295.

ist, wenn von 100 cc Wein von 15° C. während ca. 20 Minuten 68 cc abdestillirt werden. In den Fällen, in welchen der Essigsäuregehalt mit der noch erlaubten Grenze näher zusammenfällt, sollte man sich aber mit einem nach angegebener Art erhaltenen Werthe nicht begnügen, sondern stets noch eine Bestimmung nach der genauen Methode mittelst Wasserdampf ausführen. Abzudestilliren sind 200 cc nach der deutschen Methode, obgleich auch, nachdem 300 cc abdestillirt worden sind, bei fortgesetzter Destillation noch geringe Mengen flüchtiger Säuren übergehen. — Zur Bestimmung der Chloride im Weine empfiehlt der Verf. die Mohrsche Methode; nach der Volhard'schen Methode hat er stets etwas zu niedrige Ergebnisse erhalten.

Chemische Untersuchungen zur Weinfrage; von P. Kulisch[1]). Die Untersuchungen des Verf's. haben ergeben, dass die von Möslinger angenommene Zahl 0.28 für den sogen. Säurerest noch einer gründlichen Nachprüfung bedarf, ehe derselben ein entscheidender Werth für die Beurtheilung der Handelsweine beigelegt werden darf. Selbst bis auf das Doppelte und sogar auf das Dreifache verdünnte Weine zeigten Säurereste, die erheblich höher als 0,28 waren.

Chemische Untersuchungen zur Weinfrage; von Schnell[2]). Verf. kritisirt die von Kulisch ausgeführten Versuche und legt im Gegensatz zu Kulisch dem Möslingerschen Säurerest namentlich in Verbindung mit anderen Merkmalen eine erhebliche Bedeutung bei.

Chemische Untersuchungen zur Weinfrage; von P. Kulisch[3]).

Nochmals „*Chemische Untersuchungen zur Weinfrage*"; von Schnell[4]).

Eine von A. Hilger[5]) angegebene Methode zur *quantitativen Bestimmung der Aepfelsäure durch Palladiumchlorid*, welche auf dem Reductionsvermögen der Aepfelsäure gegenüber Palladiumchlorid beruht, ist zur quantitativen Bestimmung derselben im Wein vorzüglich geeignet. 1 g Aepfelsäure reducirt aus Palladiumchlorid 0,294 g Palladium. — 100 cc Wein werden auf dem Wasserbade auf ein Drittel eingedampft und mit basischem Bleiacetat schwach alkalisch gemacht. Der die Aepfelsäure einschliessende Niederschlag wird abfiltrirt, nochmals ausgewaschen und in wenig siedender verdünnter Essigsäure oder Salpetersäure gelöst. Diese Lösung wird siedend heiss mit Natriumcarbonat alkalisch gemacht und 10 Minuten lang ein Kohlensäurestrom eingeleitet. Das basische Bleicarbonat wird abfiltrirt, das Filtrat bis auf mindestens 100 cc concentrirt, mit Salpetersäure neutralisirt (die Lösung darf schwach alkalisch, oder neutral, nicht aber sauer sein) und nun in einem 500 cc fassenden Erlenmeyer'schen Kolben mit 10 cc einer 5% Palladiumchloridlösung 10 Minuten lang im Sieden erhalten, wobei unter lebhafter Kohlensäureentwickelung die Reduction stattfindet.

---

1) Weinbau-Weinhandel 1900. 18; Ztschr. f. Unters. d. Nahr.- u. Genussm. 1901, 133.

2) Weinbau-Weinhandel 1900, 43; Ztschr. f. Unters. d. Nahr.- u. Genussm. 1901, 133.

3) Weinbau-Weinhandel 1900, 69, 80, 89, 107, 129; Ztschr. f. Unters. d. Nahr.- u. Genussm. 1901, 134.

4) Weinbau-Weinhandel 1900, 187; Ztschr. f. Unters. d. Nahr.- u. Genussm. 1901, 135.

5) Ztschr. f. Unters. d. Nahr.- u. Genussm. 1901, 49.

Ist die Kohlensäureentwickelung vollendet, so wird mit Salzsäure wieder schwach sauer gemacht und so lange erhitzt, bis sich das Palladium zusammenballt und zu Boden gesetzt hat. Das gut filtrirbare Metall wird durch ein Allihn'sches Röhrchen abfiltrirt, ausgewaschen, getrocknet, im Kohlensäurestrom erhitzt und dann gewogen.

Nachweis der Citronensäure durch Quecksilbersulfat. Eine sehr empfindliche, specifische Reaction zum Nachweis der Citronensäure im Weisswein wurde von Denigès [1]) angegeben. Dieselbe beruht darauf, dass die Citronensäure, sobald sie mit oxydirenden Substanzen zusammengebracht wird, in Acetondicarbonsäure übergeht, welche mit Quecksilbersulfat (erhalten durch Lösung von 50 g rothem Quecksilberoxyd in der warmen Mischung von 200 g Schwefelsäure mit 1000 cc Wasser) eine Trübung oder einen weissen, in Wasser unlöslichen, aber in Salzsäure löslichen Niederschlag ergiebt. $^1/_2$ mg Citronensäure ist auf diese Weise nachweisbar. Die Reaction zum Nachweis der Citronensäure führt man in der Weise aus, dass man zu 5 cc der wässerigen Lösung 1 cc des Quecksilbersulfat-Reagens hinzufügt, aufkocht und mit 5 bis 6 Tropfen einer 2 %igen Kaliumpermanganatlösung versetzt. Die Lösung wird entfärbt und giebt eine Trübung oder einen Niederschlag. Wenn andere Körper vorhanden sind, welche wie z. B. die Oxalsäure auf das Quecksilberreagens einwirken, so setzt man einen grösseren Ueberschuss von letzterem hinzu, kocht, und oxydirt die Citronensäure im Filtrat. Essig-, Wein-, Aepfel-, Bernstein-, Milchsäure, Glycerin u. s. w. geben diese Reaction nicht, dagegen wird dieselbe verhindert durch die Anwesenheit grösserer Mengen Salze, welche man daher nach dem Ansäuern mit Schwefelsäure durch Zusatz von Silbersulfat oder Quecksilberacetat entfernen muss. Zum Nachweis der Citronensäure im Wein schüttelt man denselben (die Menge hiervon ist nicht angegeben) mit 1 bis 1,5 g Bleiperoxyd kräftig durch und setzt 2 cc des Quecksilberreagens hinzu, schüttelt abermals und filtrirt. 5 bis 6 cc des klaren Filtrates werden bis zum beginnenden Sieden erhitzt, mit einem Tropfen einer 2 %igen Kaliumpermanganatlösung versetzt, geschüttelt und filtrirt. Nach der Entfärbung werden tropfenweise unter denselben Bedingungen noch 5 Tropfen der Permanganatlösung hinzugefügt. Da normale Weine, welche nur 5 bis 6 cg Citronensäure im Liter enthalten, eine schwache Trübung geben, so sind dieselben, sobald sie eine Trübung oder einen Niederschlag geben (bei 0,4 g im Liter tritt ein reichlicher, flockiger Niederschlag auf), des Citronensäurezusatzes mit Recht verdächtig.

Ueber das Vorkommen und Bestimmung der Milchsäure im Wein; von Rudolf Kunz [2]). Verf. hat gefunden, dass die inactive Gährungsmilchsäure ein normaler Bestandtheil aller Weine ist, und dass dieselbe in Mengen vorkommt, welche oft weit über

1) Hyg. Rundsch. 1900, 1156.
2) Ztschr. f. Unters. d. Nahr.- u. Genussm. 1901, 678, Abbldg.

diejenigen sämmtlicher anderen Säuren hinausragen. Die Bestimmung der Milchsäure geschieht durch Extraction mit Aether: 200 cc Wein werden in einer Porcellanschaale auf dem Wasserbade mit gepulvertem Aetzbaryt bis zur alkalischen Reaction versetzt und auf ungefähr $^{2}/_{3}$ des ursprünglichen Volumens eingedampft. Nach dem Erkalten wird die Flüssigkeit mit dem Niederschlag in einen Messkolben gebracht wieder auf 200 cc aufgefüllt und filtrirt. Von dem Filtrat werden 150 cc zur Syrupdicke eingedampft, nach dem Erkalten mit Schwefelsäure angesäuert und sammt dem Niederschlage in einem Schacherl'schen Extractionsapparate mit Aether 18 Stunden extrahirt. In das Kölbchen, welches den ätherischen Auszug enthält, bringt man dann ungefähr 30 cc Wasser und verdampft den Aether unter öfterem Umschütteln. Die wässrige Flüssigkeit wird dann in einen grösseren Kolben gebracht und durch Destillation im Wasserdampfstrom die flüchtigen Säuren abdestillirt, was bei 600—800 cc Destillat meistens erreicht ist. Der Destillationsrückstand wird in eine Porcellanschaale gespült und nach Zusatz eines Tropfens Phenolphthaleïnlösung mit gepulvertem Aetzbaryt im geringen Ueberschuss versetzt. Nach 15 Minuten langen Erwärmen auf dem Wasserbade, wobei die alkalische Reaction bestehen bleiben muss, leitet man Kohlensäure ein und dampft dann bis auf 10 cc ein. Diesen Rückstand spült man mit 40 cc Wasser in einen Messkolben von 150 cc, füllt mit Alkohol bis zur Marke auf und filtrirt nach dem Durchmischen. 100 cc des Filtrates werden durch Erhitzen vom Alkohol befreit der Rückstand mit Salzsäure angesäuert und heiss mit schwefelsauren Natrium versetzt. Aus der Menge des entstehenden schwefelsauren Baryts berechnet man ohne weiteres die Menge der Milchsäure. Die gefundene Menge entspricht dem Milchsäuregehalt von 100 cc Wein. Die Extraction der Milchsäure mittelst Aether ist nach Versuchen des Verfassers trotz längerer Ausdehnung der Extraction als 18 Stunden, keine völlig quantitative, sondern es entzieht sich immer ein geringer Theil der Bestimmung. Bestimmt werden etwa 95 % der Milchsäure. — Zur Vermeidung dieses Fehlers empfiehlt Partheil [1]) den von ihm zur Bestimmung der Borsäure angegebenen Perforator. Versuche, welche Gronover auf Veranlassung von Partheil mit diesem Perforator anstellte, ergaben bei 0,5—0,6 g Milchsäure nur einen Verlust von 0,002 bis 0,003 g während der Verlust nach Kunz etwa 0,02 g beträgt.

Ueber die Säuren des Weines und den Säurerückgang; von Möslinger [2]). Verf. hat ebenfalls die Anwesenheit von Milchsäure im Wein festgestellt und giebt zur Bestimmung derselben folgendes Verfahren an: Aus 50 oder 100 cc Wein wird in bekannter Weise mittelst Wasserdampf die flüchtige Säure abgeblasen und die zurückbleibende Flüssigkeit in einer Porcellanschaale

1) Naturforscher Versammlung zu Hamburg 1901; Ztschr. f. Unters. d. Nahr.- u. Genussm. 1901, 1172.

2) Ztschr. f. Unters. d. Nahr.- u. Genussm. 1901, 1120.

mit Barytwasser bis zur neutralen Reaction gegen Lackmus versetzt. Nach dem Hinzufügen von 5—10 % iger Chlorbaryumlösung wird bis auf etwa 25 cc eingedampft und mit einigen Tröpfchen Barytwasser aufs Neue genau neutralisirt. Man fügt nun vorsichtig in geringen Mengen unter Umrühren reinsten 95 % igen Alkohol hinzu, bis die Menge der Flüssigkeit etwa 70—80 cc beträgt und führt den Inhalt der Porcellanschaale unter Nachspülen mit Alkohol in einen 100 cc Kolben über, füllt mit Alkohol auf und filtrirt durch ein trocknes Faltenfilter, wobei der Trichter bedeckt gehalten wird. 80 cc oder mehr des Filtrates werden unter Zusatz von Wasser in einer Platinschaale verdampft, der Rückstand vorsichtig verkohlt und ohne die Asche weiss zu brennen, die Alkalität derselben in bekannter Weise mit $^1/_2$ n-Salzsäure bestimmt und in cc Normallauge ausgedrückt. 1 cc Alkalität der Asche entspricht 0,090 g Milchsäure, oder wenn dieselbe auf Weinsäure umgerechnet werden soll 0,075 g. Die Schlüsse, welche der Verf. aus seiner weiteren Untersuchung zieht, sind folgende: 1. Die Milchsäure ist ein zwar nicht stets, aber doch sehr allgemein in den Weinen verschiedenster Herkunft und Herstellung auftretender, der Menge nach oft sehr wesentlicher Bestandtheil. 2. Die Ursache für das Auftreten der Milchsäure sind entweder die specifische Milchsäuregährung, oder ein Zerfall oder andere Umwandlung der Aepfelsäure. Kennzeichnend für die letztere Art der Bildung ist die Abnahme des zuckerfreien Extracts um mindestens den halben und die Abnahme der freien Säure des Weines um mindestens den ganzen Betrag der auftretenden Milchsäure (freie Säure und Milchsäure in Weinsäure ausgedrückt). Dieser Art ist die Herkunft der Milchsäure in allen gesunden, durch normale Gährung aus gesunden Trauben hervorgegangenen Weine. 3. Traubenmost, auch von grau- oder sauerfaulen Trauben enthält keine merklichen Mengen Milchsäure. 4. Die normale alkoholische Gährung lässt keine Milchsäure entstehen.

Ueber die Säureabnahme im Wein; von Seifert[1]). Verf. hat eine Reihe von Versuchen über die durch die Thätigkeit von Bacterien bewirkte Säureabnahme des Weines ausgeführt. Für die Praxis empfiehlt er auf Grund der Versuche sehr saure Weine nicht einzuschwefeln, damit die säurezersetzenden Bacterien in ihrer Thätigkeit nicht behindert werden.

Optische Bestimmung des Zuckers in den Weinen; von X. Rocques[2]). Die Untersuchungen des Verf.'s haben ergeben, dass Bleisalze in alkalischer Lösung das Drehungsvermögen der Laevulose erheblich beeinflussen, nicht aber in saurer Lösung. Man muss also bei der Entfärbung mit Bleiessig darauf achten, dass die Flüssigkeit sauer bleibt. Ferner bespricht Verf. den Einfluss des Alkohols auf die Drehung und kommt zu dem Schlusse,

1) Chem. Ztg. 1901, Rep. 277.
2) Annal. chim. anal. 1900, 182, 216; Ztschr. f. Unters. d. Nahr.- u. Genussm. 1901 655.

dass der Alkohol vor der Polarisation entfernt werden muss. Schliesslich giebt Verf. noch eine Formel zur Berechnung der Glukose und der Laevulose aus der Gesammtmenge und der Polarisation.

Ueber die Bestimmung des Zuckers in den Producten des Weinbaues; von A. Bernard[1]). Verf. verwendet eine Fehling'sche Lösung, welche im Liter 59,2 g krystallisirtes Kupfersulfat, 346 g Seignettesalz und 132 g Aetznatron enthält und bestimmt das nicht reducirte Kupfer im Filtrat durch Titration mit einer auf Kupfersulfat eingestellten Lösung von Cyankalium.

Nachweis der Wässerung des Weines durch die Alkohol-Säure-Regel; von A. Gautier, A. Chassevant und M. de la Source[2]).

Ueber den Nachweis von Orseille, Cochenille, Kermesbeeren und rothen Rüben im Wein berichtete Bellier[3]). Er fand in einem Rothweine einen künstlichen Farbstoff, der sich weder durch Quecksilberoxyd noch durch Ausschütteln des ammoniakalischen Weines mit Amylalkohol nachweisen liess. Er konnte ihn isoliren durch Behandlung des Weines mit Eiweisslösung oder mit einer möglichst schwach ammoniakalischen Caseïnlösung und Abpressen des filtrirten und ausgewaschenen Niederschlags zwischen Filtrirpapier. Der so gewonnene, noch feuchte Farblack löste sich allmählich in 85 bis 87 %igem Alkohol, welcher 3 bis 4% Ammoniak enthielt. Die Farblösung wurde eingedampft, mit Wasser aufgenommen und nach abermaligem Eindampfen mit 95 %igem Alkohol aufgenommen. Es resultirte eine schön rothe Lösung, während ein blauer, wasserlöslicher Farbstoff zurückblieb. Der Farbstoff bestand wahrscheinlich aus einem Gemisch von Orseille und Indigcarmin. Das Indigcarmin lässt sich nachweisen durch vorsichtiges Erhitzen der Farbstoffmischung, wobei nur der rothe Farbstoff zerstört wird. — Zum Nachweis von Orseille, Cochenille, Kermes und rothen Rüben empfiehlt Verfasser zwei Reagentien. Das eine (I) wird erhalten durch Lösen von 5 g Quecksilberoxyd und 10 g Ammoniumsulfat in 15 cc Ammoniak (0,92 spec. Gew.) und Auffüllen der Lösung auf 50 cc. Das zweite (II) ist eine Lösung von 10 g Sublimat, 5 g Chlorammonium und 100 cc Wasser und eine zweite Lösung von 10 cc Eisessig, 25 cc Ammoniak (0,92 spec. Gew.) und 65 cc Wasser. Versetzt man 10 cc des Weines mit 1 cc des Reagens I und schüttelt um, so erhält man bei reinem Weine ein farbloses, gelbliches oder grünliches Filtrat, bei mit einem der obigen Farbstoffe gefärbtem Weine ein stärker oder schwächer rothgefärbtes Filtrat. Bei sehr sauren und stark gefärbten Weinen genügt bisweilen 1 cc des Reagens nicht; man setzt dann tropfenweise mehr zu, solange die Flüssigkeit sich dadurch ändert. Bei Benutzung des Reagens II wird nacheinander

1) Annal. chim. analyt. 1900, 89; Ztschr. f. Unters. d. Nahr.- u. Genussm. 1901, 656.
2) Journ. Pharm. Chim. 1901, 14; Ztschr. f. Unters. d. Nahr.- u. Genussm. 1901, 658. 3) Chem. Ztg. 1901, Rep. 5.

von jeder Lösung 1 cc zugesetzt. Ein Theil der Orseille wird bei beiden Reactionen mitgerissen; man erhält sie durch Behandlung des Niederschlages mit absolutem Alkohol. Zur näheren Charakterisirung der Farbstoffe versetzt man einen Theil des Filtrates mit überschüssiger Kalkmilch, einen anderen mit frischgeglühter Magnesia. Man lässt unter öfterem Umschütteln 1/2 Stunde stehen und giebt zur kalkhaltigen Mischung überschüssige Essigsäure. Bleibt die Flüssigkeit roth, so liegt Orseille oder ammoniakalische Cochenille vor, ist sie farblos, Kermesbeeren oder rothe Rüben. — Zur Trennung von Orseille und Cochenille werden 10 cc des Weines mit 0,2 bis 0,3 g Zinnchlorür und fein gepulvertem Calciumcarbonat im Ueberschuss versetzt, öfters umgeschüttelt und filtrirt. Von Orseille erhält man ein farbloses Filtrat, von Cochenille ein gefärbtes. Das mit gebrannter Magnesia versetzte Filtrat wird mit Essigsäure übersättigt, wobei man von Kermesbeeren ein farbloses oder gelbes Filtrat, von rothen Rüben ein rothes Filtrat erhält. Diese Unterscheidung ist jedoch nicht ganz sicher. Zum Nachweise der 4 Farbstoffe kann man auch folgendes Reagens benutzen: 40 g gepulvertes Ammoniumsulfat und 20 g Quecksilberoxyd werden mit wenig Wasser erhitzt, bis die Masse weiss geworden ist. Dann löst man sie in Wasser zu 100 cc. 10 cc Wein werden mit 1 cc des Reagens versetzt, umgeschüttelt, zum Sieden erhitzt und filtrirt. Orseille und Cochenille geben ein rothes, Kermesbeer- oder rother Rübensaft ein farbloses oder gelbes Filtrat.

Nachweis von Orseille im Wein; von R. Trouchon [1]). 50 cc Wein werden mit 1 cc Schwefelsäure (1:10) versetzt, ein Stückchen Leinen hineingelegt und zum Sieden erhitzt. Nach dem Auswaschen übergiesst man das Leinen mit verdünntem Ammoniak. Bei Naturweinen wird das Leinen schmutzig grün, bei Gegenwart von Orseille — oder Sulfo-Orseillefarbstoff — dagegen violett gefärbt. Durch Auschütteln des ammoniakalisch gemachten Weines mit Amylalkohol lässt sich der Farbstoff nicht nachweisen. Orseille soll in Frankreich vielfach zum Färben des Weines verwendet werden.

Ein neuer Farbstoff für Rothwein. Unter dem Namen „Toulouser Roth" kommt ein Farbstoff in den Handel, welcher zum Auffärben von Rothwein verwendet wird, und der mit den bekannten Reagenzien kaum nachzuweisen ist. Das Toulouser Roth besteht aus einem gelben, einem blauen und einem rothen Farbstoff und lässt sich nach Trouchon [2]) in folgender Weise ermitteln: 50 cc Wein werden in einer Porcellanschaale von 7—8 cm Durchmesser mit 2 cc n/10 Schwefelsäure angesäuert; hierauf wird ein Wollfaden in die Schaale gebracht, und die Flüssigkeit genau 5 Minuten lang im Sieden gehalten. Man wäscht den Faden aus und findet ihn lebhaft roth gefärbt bei Gegenwart von Toulouser Roth. Ein nicht

---

1) Annal. chim. analyt. 1900, 444; Ztschr. f. Unters. d. Nahr.- u. Genussm. 1901, 657. 2) Ann. Chim. anal. applic. 1900, 292.

gefärbter Rothwein färbt den Wollfaden höchstens schwach schmutzigroth.

Zum Nachweis des Alauns im Wein concentrirt Francesco Lopresti[1]) 50 cc Wein auf 1/3 des Volums, entfärbt mit Thierkohle, neutralisirt das Filtrat genau mit Lauge, füllt auf 50 cc auf und setzt einige Tropfen frisch bereiteter Kampecheholztinctur hinzu. Ist der Wein frei von Alaun, so erscheint die Lösung orangegelb, bei Anwesenheit von Alaun färbt sich die Lösung violett oder blau.

Ueber die Ermittellung von Schwefelsäurezusatz zu Wein hat Carpentieri[2]) Untersuchungen angestellt. Bei angesäuerten Weinen findet beträchtliche Zunahme der Gesammt-Acidität, der freien Weinsäure und der Sulfate statt, auch eine kleine Zunahme der Asche, während Weinstein und die gesammte, sowie wasserlösliche Alkalinität der Asche abnimmt. Bei gegipsten Weinen sinkt die Menge des Weinsteins ebenfalls, aber die der freien Weinsäure steigt nicht; es nimmt die Menge der Asche und deren unlösliche Alkalinität beträchtlich zu. Von Bedeutung ist auch das Verhältniss Asche: Sulfate, welches bei Schwefelsäurezusatz kleiner ist, als bei echten und gegipsten, die gleiche Menge Sulfate enthaltenden Weinen.

Ueber den Einfluss der Schwefelsäure auf den Geschmack der Weine; von P. Kulisch[3]).

Fluorhaltige Weine und Moste. K. Windisch[4]) konnte in zwei Rothweinmosten und in einem Rothwein einen beträchtlichen Gehalt an Fluorverbindungen feststellen. In allen drei Fällen waren spanische Trauben zur Vergährung verwendet worden, welche sich als mit Fluorverbindungen versetzt erwiesen. Der Zusatz derselben hatte aus dem Grunde stattgefunden, weil der spanische Verkäufer Garantie für die gute Ankunft der Trauben leisten musste; ferner wurde das Gewicht derselben erst bei der Ankunft von dem Käufer festgestellt und darnach die Trauben bezahlt. Infolgedessen hatte der Verkäufer Interesse, die Gährung zu unterdrücken, zumal durch die dabei entweichende Kohlensäure ein Gewichtsverlust stattfindet. Zum qualitativen Nachweis von Fluor in Weinen ist das Aetzverfahren als das einfachste und beste zu empfehlen. Man bestimmt dasselbe in der Weinasche; zweckmässig setzt man beim Veraschen des Weines einige Tropfen Chlorcalciumlösung hinzu, es ist dies jedoch nicht unumgänglich nöthig. Eine quantitative Bestimmung des Fluors ist schwierig und umständlich, eine wirklich gute Methode ist zur Zeit nicht vorhanden, obgleich dieselbe sehr wichtig ist, zumal es nicht ausgeschlossen sein dürfte, dass das Fluor ähnlich wie das Bor im Pflanzenreich verbreitet sein könnte. Ein künstlicher Zusatz von Fluor könnte, falls dies der Fall sein sollte, dann nur durch die quantitative Bestimmung festgestellt werden.

1) Stazz. sperim. agrar. ital. 33, S. 373; durch Chem. Centrbl. 1900, II, S. 1216. 2) Chem. Ztg. 1900, Rep. 365.
3) Weinbau-Weinhandel 1900, 295, 307; Ztschr. f. Unters. d. Nahr.- u. Genussm. 1901, 135. 4) Ztschr. f. Unters. d. Nahr.- u. Genussm. 1901, 961.

Ueber den Nachweis von Fluor im Weine; von Giulio Paris [1]). Die Asche von 50 cc Wein wird in einem Platintiegel mit etwas gefällter Kieselsäure und $^1/_2$—1 cc concentrirter Schwefelsäure versetzt. Darauf wird der Tiegel mit dem Deckel verschlossen, an dessen unteren Seite ein Tropfen destillirtes Wasser hängt. Darauf wird der Tiegel etwa 5 Minuten lang mit sehr kleiner Flamme erwärmt und dann abkühlen gelassen. Darauf bringt man den an dem Deckel hängenden Wassertropfen vorsichtig auf ein Objectglas, welches mit einer dünnen Schicht Canadabalsam überzogen ist und fügt schnell zwei oder drei Krystallchen von reinem Kochsalz hinzu. Nach $^1/_2$—1 Stunde erkennt man bei Anwesenheit von Fluor unter dem Mikroskop die sechsseitigen Täfelchen des kieselfluorwasserstoffsauren Natriums. Die Reaction tritt noch scharf ein bei Gegenwart von 0,005 g Fluor in 1 Liter Wein.

Antiflorin, ein Geheimmittel zur Verhütung der Nachgährung des Weines besteht nach Untersuchungen von Richard Meissner [2]) aus 94,7 % einer wasserlöslichen Fluorverbindung, geringen Mengen eines unterschwefligen Salzes und etwas Sand.

Beim Nachweise von Salicylsäure und Saccharin in Wein und Bier wirkt es störend, dass die ätherische Ausschüttelung bisweilen mit Eisenchlorid auch bei Abwesenheit von Salicylsäure eine schwache Rothfärbung giebt, die zu Zweifeln Anlass geben könnte. Nach Wirthle [3]) rührt diese Reaction nicht von dem Gerbstoffe her, weil selbst nach vollständiger Entfernung des Gerbstoffes aus der ätherischen Ausschüttelung durch Erwärmen mit Schwefelsäure und Kaliumbichromat die Rothfärbung bestehen bleibt, und weil weder rein dargestellter Wein- noch Biergerbstoff diese Reaction mit Eisenchlorid giebt. Dass der betreffende Körper wirklich Salicylsäure sei, zieht Verfasser in Zweifel, weil es ihm nie gelungen ist, nach weiterer Reinigung die charakteristische Violettfärbung zu erhalten. Zur Beseitigung dieser störenden Reaction empfiehlt Verfasser das Verfahren von Brévans, nach welchem der Wein mit Eisenchlorid und Calciumcarbonat vorbehandelt wird. — Zum *Nachweis des Saccharins* empfiehlt Verf. folgendes Verfahren: 200 cc Wein werden in einer Schaale auf 20 cc eingedampft, mit etwas Natronlauge in einen Scheidetrichter übergeführt und die stark mit Salzsäure angesäuerte Flüssigkeit dreimal mit je 50 cc Aether ausgeschüttelt. Die ätherische Lösung wird in einen Erlenmeyerschen Kolben filtrirt, einige Tropfen concentrirte Natronlauge und 10 cc Wasser zugesetzt und der Aether abdestillirt. Den Rückstand dampft man in einem kleinen Porcellanschälchen ein, fügt etwa 1 g Aetznatron hinzu und erhitzt ihn in einem Lufttrockenkasten langsam auf 215 ° C. und erhält die Temperatur $^1/_4$ Stunde lang zwischen 215 bis 220 ° C., wobei das Thermometer so in den Trockenschrank eingesetzt ist, dass es vom 37. Grade an über den Kork heraus-

1) L'Orosi 1900, 1; Ztschr. f. Unters. d. Nahr.- u. Genussm. 1901, 140.
2) Weinbau-Weinhandel 1901, 383. 3) Chem. Ztg. 1901, 816.

ragt. Die erkaltete Schmelze wird mit Wasser aufgenommen, mit Salzsäure angesäuert und mit Aether-Petroläther ausgeschüttelt. Die ätherische Lösung wird durch dreimaliges Schütteln mit je 20 cc Wasser gereinigt, vorsichtig eingedampft, mit einigen Cubikcentimeter Wasser aufgenommen und tropfenweise verdünnte Eisenchloridlösung zugesetzt, die in 1 cc starker Schicht höchstens blassgelb gefärbt ist. Ist die Färbung nicht rein, so wird die Lösung nochmals mit Aether-Petroläther ausgeschüttelt, die Aetherlösung gewaschen, eingedampft, mit Wasser aufgenommen und Eisenchlorid zugesetzt. Noch mit 0,5 mg Saccharin erhält man deutliche Violettfärbung. Ist die Reaction zweifelhaft, so werden 200 cc Wein mit 40 bis 50 Tropfen einer 10 %igen Eisenchloridlösung (bei gerbstoffreichen Weinen mehr) und unter Erwärmen mit so viel gefälltem, kohlensaurem Kalk versetzt, dass die Flüssigkeit neutral oder schwach alkalisch reagirt. Nach dem Erkalten filtrirt man und wäscht das Filter mit Wasser nach. Das Filtrat wird wie oben behandelt. Selbstverständlich muss man vorher auf Salicylsäure prüfen.

Salicylsäure als normaler Bestandtheil verschiedener Weine. H. Mastbaum [1]) hat mit ziemlicher Sicherheit nachweisen können, dass diejenige Substanz mancher Weine, namentlich portugiesischer, welche die Salicylsäurereaction liefert, wirklich mit Salicylsäure identisch ist. Verf. nimmt an, dass die Salicylsäure in den Traubenkämmen und nachher auch noch theilweise im Wein in Form von Salicylsäureestern enthalten ist.

Verfahren zum schnellen Nachweis von Abrastol im Weine; von A. Sanna Pintus [2]). 10 cc Wein werden mit 2 g Tierkohle in der Kälte entfärbt und darauf wird das gleiche Volumen Mercuronitratlösung, welche salpetrige Säure enthält (100 g Quecksilber werden mit 97 cc Salpetersäure von 42° B. gelöst, und die Lösung mit 35 cc Wasser verdünnt) hinzugegeben. Eine gelbe Farbe mit goldigen Schimmer kennzeichnet das Vorhandensein von Abrastol. Die Reaction tritt sofort ein und ermöglicht noch den Nachweis von 0,01 % Abrastol. Bei weissen und sehr hellen Weinen ist Entfärben nicht nöthig, künstliche Farbstoffe verhindern die Reaction.

Die Beurtheilung der Süd- und Süssweine, insbesondere der Ungarweine unter Berücksichtigung der neuen gesetzlichen Bestimmungen; von Bein [3]).

Ueber die Zusammensetzung und Beurtheilung der Rosinenweine; von Aug. Schneegans [4]). Verf. untersuchte 8 Proben Rosinenweine, welche in Strassburg hergestellt werden.

Zur richtigen Auslegung des Artikels „Wein" im Deutschen Arzneibuch IV; von W. Fresenius [5]). Verf. ist der Ansicht, dass

1) Chem. Ztg. 1901, 465.
2) Starz. specim. agr. Ital. 1900, 274; Ztschr. f. Unters. d. Nahr. u. Genussm. 1901, 140.
3) Naturforscherversammlung, Hamburg 1901; Ztschr. f. Unters. d. Nahr.- u. Genussm. 1901, 1164.
4) Arch. d. Pharm. 1901, 91; Ztschr. f. Unters. d. Nahr.- u. Genussm. 1901, 997.
5) Ztschr. f. Unters. d. Nahr.- u. Genussm. 1901, 1144.

Süssweine, welche den Anforderungen des Arzneibuches, namentlich in Bezug auf den Extractgehalt nicht entsprechen, nur zur Bereitung von officinellen Arzneiweinen unzulässig sind, im übrigen aber nicht zu beanstanden sind.

Die Zusammensetzung verschieden dargestellter Weine und weinähnlicher Getränke; von W. Kelhofer[1]). Aus den Untersuchungsergebnissen zieht der Verf. folgende Schlüsse:

1. Die an den Beeren vergohrenen Trockenbeerweine weisen mehr Extract, Säure, Stickstoff und Mineralstoffe auf als die für sich vergohrenen. — 2. Die mit einer grösseren Menge Wasser hergestellten Trockenbeerweine sind an sämmtlichen Bestandtheilen (ausser Alkohol) relativ reicher als die mit weniger Wasser bereiteten. — 3. Die absolute Menge an Extractbestandtheilen in den Trockenbeerweinen ist in Anbetracht der starken Streckung derselben sehr gross. — 4. Die Zusammensetzung der ohne Zusatz von Wein und Weinsäure u. s. w. bereiteten Trockenbeerweine gleicht derjenigen der Tresterweine, indem erstere ebenfalls einen im Vergleich zum Extract hohen Aschengehalt und einen niedrigen Säuregehalt aufweisen, sich von letzterem aber hauptsächlich durch den weitaus höheren Stickstoffgehalt unterscheiden. — 5. Bei den in der Regel mit Zuhilfenahme von Wein u. s. w. hergestellten Trockenbeerweinen sind gegenüber solchen aus frischen Trauben gewonnenen Weinen keine wesentlichen Unterschiede in der chemischen Zusammensetzung vorhanden, indem die Gehalte an Alkohol, Extract, Mineralstoffen und Gesammtsäure meistens innerhalb der für Naturweine festgesetzten Grenzen liegen. Auffallend ist meistens ein hoher Gehalt an Zucker und flüchtiger Säure.

Algerischer Weisswein; von J. Boes[2]). Einen algerischen Weisswein aus der Trappisten-Kolonie Staonéli bei Algier untersuchte Verf. und fand: Spec. Gewicht bei 15° C. 0,9945. In 100 cc Wein waren enthalten g: Alkohol 8,00, Extract 2,18, Asche 0,284, Phosphorsäure (P_2O_5) 0,0193, Schwefelsäure 0,021, freie Säuren (Weinsäure) 0,594, Glycerin 0,546, schweflige Säure 0.

Bulgarische Weine; von N. Petkow[3]). Verf. theilt zahlreiche Analysen bulgarischer Weine mit.

Eine Anzahl Untersuchungsergebnisse von Wein, Cognac, Branntwein und Likören aus Cypern theilte A. K. Dambergis[4]) mit.

Die Weine der Hercegovina; von C. A. Neufeld[5]).

Chemische Untersuchung der Weinsorten von Krain; von Ernst Kramer[6]).

Die *Analyse eines Natur-Madeiraweines* veröffentlichten Thoms und C. Mannich[7]). Der deutsche Consul in Madeira, durch dessen Vermittlung Verff. den Wein erhalten hatten schrieb dazu: „Kein Madeirawein, wie er in den Handel kommt, ist in dem Sinne des freilich auf das heimatliche Produkt Deutschlands berechneten Weingesetzes Naturwein, d. h. einfacher gegohrener Traubensaft. Alle Verschiffungsweine enthalten und müssen enthalten Alkohol, dem Weine in verschiedenen Stadien seiner Entwickelung zugesetzt, theils um durch Verhinderung oder Hemmung

1) Schweiz. Wschr. f. Chem. u. Pharm. 1901, No. 38.
2) Ber. d. d. pharm. Ges. 1901, S. 264.
3) Ztschr. f. Unters. d. Nahr.- u. Genussm. 1901, 1158.
4) Pharm. Post 1901, 473.
5) Ztschr. f. Unters. d. Nahr.- u. Genussm. 1901, 295. 387.
6) Ztschr. f. landw. Versuchswesen Oesterr. 1900, 447; Ztschr. f. Unters. d. Nahr.- u. Genussm. 1901, 141. 7) Ber. d. d. pharm. Ges. 1901, S. 91.

der Gährung ihm den Zucker der Traube als solchen zu erhalten, theils um ihn auf einen solchen Stärkegrad zu bringen, dass er in unseren oberirdischen Magazinen und auf der Reise keiner Gefahr der Deterioration ausgesetzt ist. Vielfach, jedoch durchaus nicht immer, wird ferner Rohrzucker zur Versüssung, auch gebrannter Rohrzucker in Gestalt der sogenannten Weinfarbe zur Herstellung der gewünschten Farbennuance in kleinen Mengen gebraucht". — Der eingesandte Wein besass einen ausgesprochenen Madeiraweingeschmack, war dunkelgelb, sehr kräftig. An der Glaswand befanden sich reichlich Weinsteinkrystalle. Die Untersuchung ergab: Specifisches Gewicht bei 15° C. 0,9945 g. In 100 cc waren enthalten: Alkohol 11,27 g, Extract 2,89 g, Asche 0,257 g, Phosphorsäure 0,0334 g, Schwefelsäure 0,066 g, Schweflige Säure Spuren, Glycerin 0,787 g, Gesammtsäure (Weinsäure) 0,615 g, Zucker (Dextrose) 0,872 g, Polarisation 0,33 g.

Zusammensetzung der Weissweine von Sauternes; von X. Rocques[1]).

Ueber die Zusammensetzung des Wermuth-Weines und seine Untersuchung; von A. Bianchi[2]).

Ueber das Schönen des Weines mit Gelatine; von Nessler[3]).

Neue Beobachtungen über das Gypsen der Weine; von P. Carles[4]).

Das Gypsen der Weine; von L. Magnier de la Source[5]).

Die Verwendung von Stärkezucker zur Verbesserung der Weine schlechter Jahrgänge; von Enrico Comboni[6]).

Ueber die Beurtheilung des Invertzuckers für önologische Zwecke; von Giulio Morpurgo[7]).

Ueber das Bitterwerden der Rothweine hat Wortmann[8]) Untersuchungen angestellt. Er hat gefunden, dass die Bitterstoffe wahrscheinlich aus den Gerbstoffen durch die Thätigkeit von Schimmelpilzen, namentlich des Edelfäulepilzes, Botrytis cinerea, entstehen. Es ist aber dazu die Oxydation der gebildeten Zwischenproducte durch den Luftsauerstoff nothwendig. Die Zeit des Bitterwerdens hängt von der Vegetation der Pilze ab. Haben diese bereits auf den Beeren gewuchert, so ist der Wein bereits von Anfang an bitter. Die Bitterstoffe sind in dem Jungweine gelöst, so dass man ihre Anwesenheit nicht sehen kann, sie werden aber meist bei dem Absetzen des Weines mit zu Boden gerissen, so dass ein bitterer Jungwein von selbst gesund werden kann. Bei vollständigem Abschluss der Luft in der Flasche ist ein Bitterwerden ausgeschlossen. Das Mitherbsten von pilzfaulen Beeren giebt also den ersten Anlass zum Bitterwerden des Weines. Bei Weissweinen kommt das Bitterwerden nur selten vor, da sie auch wesentlich weniger Gerbstoff enthalten.

Neuere Untersuchungen über das Zähwerden der Weine. Nach R. Meissner[9]) bestätigen auch weitere Arbeiten die von Wortmann gefundene Thatsache, dass nicht nur Bacterien, sondern auch echte Sprosspilze — Schleimhefen — Most, wie auch Wein zähe machen können. Diese Schleim-

---

1) Annal. chim. anal. 1901, 366; Ztschr. f. Unters. d. Nahr.- u. Genussm. 1901, 485. 2) Annal. del Lab. Chim. centr. delle Gabelle Roma 1900, 217; Ztschr. f. Unters. d. Nahr.- u. Genussm. 1901. 658.

3) Weinbörse 1901, No. 4; Pharm. Centralh. 1901, 592.

4) Annal. chim. analyt. 1901, 321; Ztschr. f. Unters. d. Nahr.- u. Genussm. 1902, 480. 5) Annal. chim. anal. 1901, 444; Ztschr. f. Unters. d. Nahr.- u. Genussm. 1902, 480. 6) Staz. sperim. agr. Ital. 1900, 56; Ztschr. f Unters. d. Nahr.- und Genussm. 1901, 137.

7) Oesterr. Chem.-Ztg. 1901, 31; Ztschr. f. Unters. d. Nahr.- u. Genussm. 1901, 651. 8) Chem.-Ztg. 1900, Rep. 348.

9) Centralbl. f. Bact. etc 1900, II, 344.

hefen haben ein ausgesprochenes Sauerstoffbedürfniss. Sie besitzen grosse Widerstandsfähigkeit gegen Alkohol und vermehren sich noch bei 5 % Alkoholgehalt im Moste. Bei 6 % erst stellen sie die Vermehrung ein. Gerbsäure hemmt die Wachsthums- und Vermehrungsthätigkeit der Schleimhefen. Weitere Ausführungen des Verfassers beschäftigen sich mit den Umständen, unter denen es gelingt, experimentell Most und Wein zähe zu machen. Wenn dies noch nicht immer ohne Weiteres gelingt, so sieht Verfasser den Grund hierfür darin, dass eine Reihe derjenigen Eigenschaften des Weines, welche eine Entwickelung der Pilze gestatten, noch nicht bekannt sind.

Beiträge zum Studium des Brechens der Weine und seiner Ursachen; von G. Paul Devillard[1]).

Ueber den Essigstich im Allgemeinen und bei den Weinen des Jahres 1900 im Besonderen; von K. Windisch[2]).

Spirituosen.

Nachweis von Methylalkohol in weingeistigen Flüssigkeiten. J. Habermann und A. Oesterreicher[3]) haben beobachtet, dass Aethylalkohol bei Gegenwart von Kalilauge das Roth des Permanganats in verhältnissmässig grossen Zeiträumen durch verschiedene Nuancen von violett, blauviolett in grün, gelblichgrün und gelb übergehen lässt, und zwar so, dass alle Farbenänderungen in etwa 15 Minuten abgeschlossen sind. Bei Flüssigkeiten hingegen, welche selbst geringe Mengen Methylalkohol neben grossen Mengen Aethylalkohol enthalten, vollziehen sich diese Farbenübergänge in höchstens einer Minute, so dass die einzelnen Färbungen sich kaum mehr deutlich unterscheiden lassen, und das Roth fast unmittelbar durch Grün in die verschiedenen Nüancen von Gelb übergeht. Auf Grund dieser Beobachtungen empfehlen die Verff. folgende Prüfung weingeistiger Flüssigkeiten auf Methylalkohol: Man versetzt 10 cc der zu prüfenden Flüssigkeit, wenn sie ausschliesslich Wasser, Aethyl- und eventuell Methylalkohol enthält, mit 2 Tropfen Kalilauge gewöhnlicher Concentration und nach dem Umschwenken mit ein oder zwei Tropfen etwa $^1/_{10}$-Normal-Kaliumpermanganatlösung, schüttelt die Flüssigkeit rasch durch und beobachtet die Farbenveränderung. Jedoch liefert dieses Verfahren unmittelbar nur dann befriedigende Ergebnisse, wenn der Gehalt der zu prüfenden Flüssigkeit an Methylakohol nicht beträchtlich unter 5 % herabsinkt, da bei geringeren Mengen von Methylalkohol dieselben Farbenübergänge, wenn auch nicht mit eben solcher Deutlichkeit hervortreten, wie bei rein weingeistigen Flüssigkeiten. Diesem Umstande kann bei Flüssigkeiten mit geringem Gehalt an Methylalkohol, wenn genügende Substanzmengen zur Verfügung stehen, leicht Rechnung getragen werden, indem man die zu prüfende Flüssigkeit der fractionirten Destillation unterwirft, wobei, wie durch Versuche mit Branntwein von 10 % Aethyl- und 1 % Methylalkohol constatirt wurde, in der aus 50 cc bestehenden ersten Fraction ein

1) Bull. Sciences Pharmakol. 1901, 364; Ztschr. f. Unters. d. Nahr.- u. Genussm. 1901, 479. 2) Weinbau und Weinhandel 1901, 351; Ztschr. f. Unters. d. Nahr.- u. Genussm. 1902, 479.

3) Ztschr. f. anal. Chem. 1901, No. 11; Pharm. Ztg. 1901, 1033.

Product erzielt wurde, das genügende Mengen Methylalkohol enthielt, um die Verschiedenheit der angegebenen Farbenveränderungen sehr deutlich hervortreten zu lassen.

Zum Nachweis von Methylalkohol in Gegenwart von Aethylalkohol empfiehlt Albert B. Prescott[1]) folgendes Verfahren: Man giebt in ein 16 mm weites 16 cm langes Probierrohr 1 cc des zu untersuchenden Alkohols bezw. eine etwa 1 cc Alkohol entsprechende Menge, verdünnt mit 8 cc und führt eine rothglühende Kupferspirale 1 Secunde lang in die Flüssigkeit. Dieses wiederholt man 4—6 mal oder so lange bis die Spirale nicht mehr reducirt wird. Darauf setzt man zu der Flüssigkeit 6 cc 3 %ige Wasserstoffsuperoxydlösung, filtrirt in eine 20—25 cc fassende Porcellanschaale, fügt nach 3 Minuten 2 cc 10 %iger Thiosulfatlösung hinzu und versetzt die Flüssigkeit nach 2—3 Minuten mit 3 cc Phloroglucinlösung (1 g Phloroglucin, 20 g Aetznatron, Wasser zu 100 cc). Man achtet dann genau auf die zuerst entstehende Farbe. Ein glänzendes Kirsch- oder Himbeerroth, nicht aber Purpurroth zeigt die Gegenwart von Methylalkohol an. Die Farbe erscheint und verschwindet rasch. Die Intensität derselben steht im Verhältniss zur Menge des Methylalkohols. War die Wasserstoffsuperoxydlösung nicht stark genug, so ist nicht sämmtlicher Aethyladehyd oxydirt und es tritt langsam eine orangegelbe Farbe auf, wurde das Wasserstoffsuperoxyd nicht völlig durch das Thiosulfat zerstört, so erscheint allmählich eine schwache Purpurfarbe.

Gegenwart von Methylalkohol in den gegohrenen Säften verschiedener Früchte; von Jules Wolff[2]). Maquenne fand Methylalkohol in einigen frischen Pflanzen, Trillat in gewissen Tresterbranntweinen. Es herrscht z. Z. die Meinung vor, dass der Methylalkohol in dem Saft vor der Gährung bereits enthalten sei, doch haben die Versuche des Verf. ergeben, dass sich die Hauptmenge erst bei der Gährung bildet. Untersucht wurde der Saft der schwarzen Johannisbeere, der Pflaumen, Mirabellen, Kirschen, Aepfel und der weissen und schwarzen Weintrauben. Im Saft der schwarzen Johannisbeere konnte bereits vor der Gährung eine geringe Menge Methylalkohol nachgewiesen werden, nach der Gährung hatte jedoch die Menge dieses Alkohols beträchtlich zugenommen. Bei den anderen Fruchtsäften war Methylalkohol vor der Gährung nicht nachzuweisen. 100 Volumtheile 90 %igen Johannisbeerbranntweins enthielten über 2 %, Pflaumen-, Zwetschen- und Mirabellenbranntweins ungefähr 1 %, Kirschbranntweins ungefähr 1/2 bis 1 %, Aepfelbranntweins 0,2 bis 0,3 % Methylalkohol. In dem aus weissen und schwarzen Weintrauben gewonnenen Alkohol fand Verf. im Maximum 0,03 % Methylalkohol, wenn die Gährung ohne Kamm, und 0,15 bis 0,4 %, wenn sie mit dem Kamm stattgefunden hatte; der Tresterbranntwein enthielt 0,15

1) Pharm. Arch. 1901, 86; Chem. Centralbl. 1901, II, 562.
2) Compt. rend. 131, 1323—24; Ztschr. f. Unters. d. Nahr.- u. Genussm. 1901, 391.

bis 0,6 %. Der aus Krystallzucker mit Hülfe von Weinhefe gewonnene Alkohol war frei von Methylalkohol. Der Nachweis des Methylalkohols erfolgte nach der verbesserten Methode von Trillat. Controllirt wurde das Resultat in einzelnen Fällen dadurch, dass man das Destillat fractionirte, den Methylalkohol in einer Fraction anreicherte und dann das specifische Gewicht der entsprechenden Jodide bestimmte.

Zur Beurtheilung der Branntweine hinsichtlich ihres Gehaltes an Estern, Säuren, höheren Alkoholen etc.; Mittheilung aus dem Laboratorium der schweizerischen Alkohol-Verwaltung [1]).

Neuerungen zur Bestimmung des Fuselgehaltes alkoholischer Flüssigkeiten; von Ernst Beckmann [2]). Verf. hat das von ihm ausgearbeitete Verfahren [3]) einer sorgfältigen Nachprüfung unterworfen und dasselbe in verschiedener Beziehung vereinfacht. Am zweckmässigsten verfährt man folgendermaassen: Die durch mehrfaches Ausschütteln des Branntweins mit Tetrachlorkohlenstoff erhaltene fuselölhaltige Lösung wird mit etwas Chlorcalcium entwässert und in eine gewöhnliche Glasstöpselflasche filtrirt (durch etwas Watte). Zur Veresterung bringt man in die Lösung etwa 3 g gepulvertes Natriumbisulfat und 3 g Natriumnitrit, worauf die Entwicklung der salpetrigen Säure sofort beginnt. Nach $^1/_2$ stündigem Stehen unter öfterem Umschütteln filtrirt man in eine Glasstöpselflasche (durch Glaswolle), wäscht den Salzrückstand mit Tetrachlorkohlenstoff einige Male nach und fügt zur Lösung etwa 3 g Natriumbicarbonat. Hat die Kohlensäureentwicklung nach gelegentlichen Umschütteln aufgehört, so wird Wasser bis zur Lösung des Bicarbonats zugesetzt und der Tetrachlorkohlenstoff im Scheidetrichter abgetrennt. Die so erhaltene Lösung der Salpetrigsäureester in Tetrachlorkohlenstoff wird mit 10 cc concentrirter Schwefelsäure bei gewöhnlicher Temperatur mehrmals kräftig durchgeschüttelt. Sodann bringt man den gesammten Inhalt der Flasche zu etwa 100 cc Wasser, in dem Eisstückchen suspendirt sind, spült das Gefäss mit etwas Eiswasser nach und titrirt die im Ganzen 150—170 cc betragende Flüssigkeit mit einer Kaliumpermanganatlösung 1 : 1000. Aldehyde, welche in den Branntweinen zugegen sein können und welche einen Fehler bedingen würden, sind vorher zu entfernen. Hat man die Anwesenheit von Aldehyden durch fuchsinschweflige Säure festgestellt, so schüttelt man die Tetrachlorkohlenstofflösung im Scheidetrichter mit etwas gepulverten Natriumbisulfit fügt dann Wasser bis zur Lösung des Bisulfits hinzu, trennt die wässrige Flüssigkeit von dem Tetrachlorkohlenstoff und wäscht letzteren noch mit Wasser. Darauf wird der Tetrachlorkohlenstoff getrocknet und dann in der oben beschriebenen Weise die Behandlung mit salpetriger Säure ausgeführt.

---

1) Schweiz. Wchschr. f. Chem. u. Pharm. 1901, 479; Ztschr. f. Unters. d. Nahr.- u. Genussm. 1902, 442.
2) Ztschr. f. Unters. d. Nahr.- u. Genussm. 1901, 1059.
3) dies. Bericht 1900.

Ueber die Trennung der Amylalkohole des Fuselöls; von W. Marckwald[1]), von W. Marckwald und Alex McKenzie[2]).

Kolorimetrische Bestimmung der Aldehyde; von X. Rocques[3]). Verf. empfiehlt als Reagens eine alkoholische Lösung von Fuchsinschwefliger Säure, welche mit dem zu untersuchenden Branntwein keine Trübung giebt, wie es bei wässrigen Lösungen öfters der Fall ist. Zur Herstellung des Reagens bringt man in einen Kolben von 250 cc 30 cc einer 0,1 %igen Lösung von Fuchsin in Alkohol, 15 cc Natriumbisulfitlösung von 36° Bé. und 30 cc Wasser. Nach 1—2 Stunden fügt man 15 cc Schwefelsäure (1 : 3) hinzu und füllt mit Alkohol von 50 Vol. % auf 250 cc auf.

Der Nachweis fremder Farbstoffe in Spirituosen lässt sich nach Crampton und Simons[4]) auf die Unlöslichkeit der im Caramel und Pflaumensaft enthaltenen Farbstoffe, die im Wesentlichen allein für die künstliche Färbung von Spirituosen in Betracht kommen, in Aether gründen, während die färbende Substanz des Eichenholzes nahezu zur Hälfte in Aether löslich ist. 50 cc der zu untersuchenden Flüssigkeit werden auf dem Wasserbad eingedampft, der Rückstand wird mit Wasser in eine 50 cc Messflasche gespült, mit 25 cc absolutem Alkohol versetzt und mit Wasser auf 50 cc aufgefüllt. Man mischt, bringt 25 cc dieser Mischung in einen Scheidetrichter, schüttelt sie mit 50 cc Aether und lässt 1/2 Stunde stehen. Die untere Schicht wird durch Zusatz von Wasser wieder auf ihr ursprüngliches Volum (25 cc) gebracht, nach nochmaligem Schütteln abgelassen und dann im Tintometer mit den noch übriggebliebenen 25 cc der ursprünglichen Lösung verglichen. Wurden auf diese Weise weniger als 36,4 % der Farbe entfernt (Maximum für natürlich gefärbte Spirituosen 51,1 %, Mittel 41,7 %), so liegt mit Sicherheit ein fremder Farbstoff vor.

Die Definition des Begriffes „Cognac“ wurde durch eine von dem Verbande selbständiger öffentlicher Chemiker eingesetzte Commission festgelegt: 1. Cognac ist ein mit Hilfe von Weindestillat hergestellter Trinkbranntwein. 2. Cognac, welcher unter einer Bezeichnung in den Verkehr gebracht wird, die den Anschein erwecken muss, dass es sich um reines Weindestillat handelt, darf seinen Alkoholgehalt nur dem Destillat aus Wein oder Tresterwein verdanken. Die Versammlung erklärt, dass sie den Namen „Cognac-Weinbrand“ als eine geeignete Bezeichnung für einen derartigen Cognac ansieht. 3. Cognac muss wenigstens 38 Vol. % Alkohol und darf nicht mehr als 2 g Zucker, als Invertzucker bestimmt, und nicht mehr als 1,5 g zuckerfreies Extract in 100 cc enthalten. Der Zusatz von Glycerin zum Cognac als Süssungsmittel ist nicht gestattet. Als Farbstoff ist zulässig, was durch die natürliche Fasslagerung und durch Zusatz von gebranntem Zucker in den Cognac gelangt. 4. Ein Cognac, der

1) Ber. d. D. chem. Ges. 1901, 479. 2) ebenda 485; Ztschr. f. Unters. d. Nahr.- u. Genussm. 1901, 793 u. 794.
3) Annal. chim. anal. 1901, 96. 4) Chem. Centralbl. 1901, I, 277.

unter dem Namen „Medicinalcognac" in den Handel gebracht wird, hat den Vorschriften des Deutschen Arzneibuches zu entsprechen. 5. Cognacähnliche Getränke, die mittelst künstlicher Essenzen, sowie Aetherarten und ätherischen Oelen hergestellt sind, sind als Kunstcognac zu bezeichnen. 6. Als französischer Cognac oder unter den diesem Begriff entsprechenden Bezeichnungen ist in Deutschland nur ein aus Frankreich importirter und im Originalzustande belassener Cognac zu verstehen. Auf Cognac aus anderen ausserdeutschen Ländern finden diese Bestimmungen ebenfalls sinngemässe Anwendung[1]).

Zur Bedeutung der Furfurolreaction bei der Beurtheilung des Cognacs; von Th. Wetzke[2]). Die Furfurolreaction ist nach den Untersuchungen des Verfassers durchaus unzulässig und sollte zur Beurtheilung des Cognacs nicht mehr herangezogen werden.

Ueber die Qualität des russischen Monopolbranntweins äusserte sich W. W. Fawer[3]). Vor Einführung des Branntweinmonopols in Russland war der gewöhnliche Branntwein sehr fuselhaltig, besserer Qualität waren die feineren Sorten. Augenblicklich werden zwei Sorten in den Handel gebracht. Mit nur sehr geringen Schwankungen beträgt deren Alkoholgehalt 40°. Vor Einführung des Monopols enthielt der Branntwein 0,015—0,531 % Fuselöl, die beste Sorte des Monopolbranntweins enthält dagegen kein bis höchstens 0,017 % Fuselöl, die zweite Sorte bis 0,141 %. Letzteres hält Verf. auch jetzt noch für unzulässig.

Ergebnisse einer Untersuchung bulgarischer Branntweine, nebst einigen Bemerkungen über die Methoden der Branntweinuntersuchung; von Z. Kaliandjieff[4]).

Freie Schwefelsäure in Rum beobachtete G. Fr. Meyer[5]). Die Menge der freien Schwefelsäure betrug 0,0708 g in 100 cc. Der Abdampfrückstand war durch die Wirkung der Schwefelsäure schwarz gefärbt.

Ueber die Gegenwart von Zink in gewissen Alkoholen; von Th. Roman u. G. Delluc[6]). Verff. fanden in einigen Weingeistsorten des Handels, welche in Fässern aus galvanisirten Eisenblech aufbewahrt waren, geringe Mengen von Zink (bis zu 6,4 mg im Liter). Zum Nachweis des Zinks empfehlen die Verff. die Urobilinreaction (vgl. unter „Allgemeines").

Die Ergebnisse der *Untersuchungen von Branntweinschärfen* wurden von Adolf Beythien und Paul Borisch[7]) mitgetheilt. Die Branntweinschärfen haben den Zweck, gewöhnlichen Branntwein einen schärferen Geschmack und dadurch den Anschein eines höheren Alkoholgehaltes zu verleihen. Sie bestehen meistens aus

---

1) Ztschr. f. öffentl. Chem. 1901, No. 1. 2) ebenda 11; Ztschr. f. Unters. d. Nahr.- u. Genussm. 1901, 794. 3) Westn. obsch. gigieni 1900, S. 1548; d. Chem.-Ztg. 1901, Rep. 41. 4) Oesterr. Chem.-Ztg. 1901, 57; Ztschr. f. Unters. d. Nahr.- u. Genussm. 1901, 795.
5) Ztschr. f. öff. Chemie 1901, 144. 6) Journ. Pharm. Chim. 1900, 265; Ztschr. f. Unters. d. Nahr.- u. Genussm. 1901, 418.
7) Ztschr. f. Unters. d. Nahr.- u. Genussm. 1901, 107.

fuselölhaltigen Mischungen oder aus spirituösen Auszügen von Paprika, Pfeffer, Paradieskörnern und ähnlichen Pflanzenstoffen.

Araka ist nach Ludwig[1]) das Destillationsproduct gegohrener Milch, welches von den in den Minussinskyschen Steppen in der Nähe des Schirasees wohnenden Tataren hergestellt wird. Die Araka enthält etwa 10% Alkohol.

Hefe.

Bestimmung der Gährkraft von Hefen; von Sorel[2]). Verf. giebt eine einfache Methode zur Gährkraftbestimmung von Hefen an. 1 g Hefe wird mit 1 g Kandiszucker, 1 g Kleienmehl, welches einerseits der Hefe als Nährmittel dient, andererseits aber eine gleichmässige Vertheilung und Aufschwemmung derselben in der Flüssigkeit bewirkt, und 30 bis 40 g destillirtem Wasser in einen Kolben gebracht, dessen Oeffnung durch einen doppelt durchbohrten Kork verschlossen ist. Die eine Durchbohrung enthält ein in die Flüssigkeit tauchendes, oben mit einem Hahn versehenes Glasrohr, die andere ein Glasrohr, welches mit einer Gay-Lussacschen Bürette verbunden ist, in welcher das Wasser durch das entwickelte Kohlensäuregas verdrängt und das Volumen derselben dann direct abgelesen wird. Während der Versuchsdauer muss die Flüssigkeit auf 29 bis 30° erwärmt werden. An Stelle der Bürette kann man das Glasrohr mit einem Kugelapparat, welcher mit Kalilauge angefüllt und deren Gehalt maassanalytisch bestimmt ist, verbinden. Nach 2 bis 3 Stunden wird die vorgelegte Flüssigkeit zurücktitrirt und aus dem Verbrauch das Volumen der freigewordenen Kohlensäure berechnet.

Nachweis von Bierhefe in Presshefe. Eine von Bau angegebene Methode zum Nachweis einer Beimischung von Bierhefe in Presshefe haben S. Küttner und Chr. Ulrich[3]) einer Nachprüfung unterzogen; sie sind zu dem Ergebniss gekommen, dass die angegebene Methode richtige und genaue Resultate ergiebt und zum Nachweis einer Beimischung von Bierhefe daher gut geeignet ist. Die Methode selbst ist folgende:

„3 Reagensgläschen werden mit je 10 cc einer 1%igen Melitriose-(Raffinose-) Lösung und 0,4 g der zu untersuchenden Hefe beschickt und hierauf mit Watte verschlossen. Die Reagensgläser werden bei 30° C. gehalten. Nach 1-, 2-, 3mal 24 Stunden nimmt man je ein Gläschen, filtrirt und versetzt 3 cc des Filtrats mit 1 cc Fehling'scher Lösung, welche kurz vor dem Gebrauche gemischt war. Hierauf wird im Reischauer'schen Stern 5 Minuten lang erhitzt. Ist die Flüssigkeit über dem Niederschlag des ersten Röhrchens, welches 24 Stunden bei 30° C. gestanden hatte, blau, so war die Hefe sicher mit 10% Unterhefe verfälscht. Ist das Gleiche nach 48 Stunden der Fall, dann ist auf eine Beimischung von 5%, nach 72 Stunden von 1% und darüber zu schliessen. Zeigt dagegen die Lösung nach 72 Stunden eine gelbe oder braungelbe Farbe, so ist damit bewiesen, dass die Presshefe vollständig frei von Unterhefe ist.“

---

1) Wratsch 1900, 883; Apoth. Ztg. 1901, 674.
2) Bull. Assoc. Chim. Sucr. et Dist. 1900, 128; Ztschr. f. Unters. d. Nahr.- u. Genussm. 1901, 425. 3) Ztschr. f. öffentl. Chem. 1901, 184.

Bierhefezusatz zur Presshefe ist nach Ansicht von Herzfeld[1]) zu declariren.

Ueber die Selbstgährung der Hefe stellte Fr. Kutscher[2]) eingehende Untersuchungen an. Es gelang ihm, eine Anzahl bisher bei der Selbstgährung der Hefe noch nicht beobachteter stickstoffhaltiger Substanzen zu isoliren. Neben den bereits bekannten, den Sarkinbasen, dem Leucin, dem Tyrosin liessen sich noch Ammoniak, Histidin, Arginin, Lysin, Asparaginsäure und eine Substanz von der Formel $C_2H_6N_4O_4$ nachweisen. Von den ausgefällten Spaltungsproducten, die bei der Selbstgährung durch Verdauung der Proteïnsubstanzen entstehen, ist besonders das Auftreten der Hexonbasen charakteristisch für die Wirkungsweise des bei der Selbstgährung der Hefe thätigen Enzymes, des Trypsins. Die Beobachtungen des Verfassers haben somit ergeben, dass in der Hefe ein dem Trypsin der Warmblüter identisches oder nahe verwandtes proteolytisches Enzym vorhanden ist.

Darstellung des Protoplasmas der Hefe. D. R.-P. No. 122168 von Force Société Anonyme in Anvers. Hefe wird bei niedriger Temperatur mit Gummi arabicum, Chlornatrium, kohlensaurem Natron oder einer anderen die Hefe verflüssigenden Substanz behandelt, worauf der in Gährung befindlichen Mischung von Zeit zu Zeit neue Hefemengen zugesetzt werden[3]).

Die Gewinnung des Protoplasmas der Hefe geschieht nach einem Patente für van Leer[4]) in der Weise, dass die Hefe unter Zusatz von mindestens 2 % Kochsalz in einen Mischapparat gebracht wird, wo die Verflüssigung der Hefe und die Ausscheidung der protoplasmatischen Substanz eintritt. Das breiige Gemisch geht in Selbstgährung über. Hierauf wird das Gemisch filtrirt und der Zellrückstand ausgepresst, wodurch man eine haltbare, transport- und gährfähige Hefe erhält. Das Filtrat wird destillirt, um den gebildeten Alkohol zu gewinnen, wobei zu gleicher Zeit das in der Lösung enthaltene Albumin coagulirt wird. Dieses wird nach der Destillation abfiltrirt, getrocknet oder in lösliche Eiweisstoffe übergeführt. Die im Filtrat noch vorhandenen reichlichen Mengen an Albumosen und Peptonen werden durch Concentriren an der Luft oder im Vacuum gewonnen. Sie können ein zu Nahrungszwecken geeignetes Extract liefern.

Essig.

Gährungsessig und Essigessenz; von R. Kayser[5]). Verf. bespricht die Frage, ob nur der Gährungsessig, d. h. Essig aus Weingeist oder weingeisthaltigen Flüssigkeiten allein berechtigt sei unter der Bezeichnung Essig oder Speiseessig in den Handel gebracht zu werden, oder ob nicht der aus reiner Essigsäure hergestellte Essig dieselbe Berechtigung besitze. Verf. kommt zu dem Schluss, dass eine Bevorzugung des Gährungsessigs nicht berechtigt sei, da beide Essige als Kunstproducte im Gegensatz zu den Naturessigen seien, welche aus ursprünglich zuckerhaltigen, vergohrenen Fruchtsäften erhalten werden.

Nachweis von Aldehyd im Gährungsessig; von C. Boettinger[6]). Verf. hat bisher in jedem Gährungsessig Aldehyd nachweisen können und empfiehlt deshalb den Aldehydnachweis zur Unterscheidung von Gährungsessig und verdünnter Essigsäure. Der Aldehyd lässt sich nachweisen durch Ueberschichten einer Lösung von sehr wenig Resorcin oder Pyrogallol in concentrirter Schwefel-

1) Ztschr. f. öff. Chem. 1901, 412. 2) Ztschr. physiol. Chem. 1901, 32, 59.
3) Pharm. Ztg. 1901, 675. 4) Chem. Ztg. 1901, S. 139.
5) Ztschr. f. öff. Chem. 1900, 493. 6) Chem. Ztg. 1900, 793.

säure mit dem Essig. Das Auftreten einer gelben Zone, welche beim Umschwenken einen intensiv rothen Ring giebt, zeigt die Gegenwart von Aldehyd an.

Nachweis von Methylalkohol im Weinessig; von R. Robine[1]). Verf. benutzt den Nachweis des Methylalkohols im Weinessig nach dem Trillat'schen Verfahren zur Ermittlung der Verwendung von denaturirten Spiritus zur Essigfabrikation.

Wasser.

Brunnenbeaufsichtigung städtischer Wasserleitungen; von M. Pleissner[2]). Verf. empfiehlt zur ständigen Controle in den Wasserwerken die Bestimmug der elektrischen Leitfähigkeit des Wassers, wodurch eine Aenderung in der Zusammensetzung leicht erkannt wird. Die Art der Aenderung der Zusammensetzung des Wassers wird dann durch die chemische Analyse bestimmt.

Ueber einen bedeutsamen Fehler bei der Bestimmung der organischen Substanzen im Trinkwasser nach dem Verfahren von Kubel-Tiemann; von Duyk[3]). Verf. macht auf die Fehler aufmerksam, welche durch einen hohen Gehalt an Chloriden hervorgerufen werden. Er empfiehlt zur Beseitigung der Chloride eine vorherige Behandlung des Wassers mit frisch bereitetem, feuchten Silberoxyd. — Hierzu bemerkte Soltsien[4]), dass die längst bekannten Fehler sich einfach dadurch vermeiden lassen, dass man statt in saurer in alkalischer Lösung oxydirt, wie dies z. B. auch von J. Koenig in seinem Werke über die Untersuchung der Nahrungs- nnd Genussmittel vorgeschrieben ist. Auch Gustave de Ridder[5]) empfiehlt in solchen Fällen die Oxydation in alkalischer Lösung.

Zur Frage über die Bestimmung der Gesammt-Oxydirbarkeit des Wassers vermittelst der Chamäleonlösung; von A F. Drschewezky[6]). Verf. hat ebenfalls Untersuchungen über die Einwirkung von Chloriden und Bromiden bei der Titration mit Kaliumpermanganat angestellt und hat gefunden, dass die Bestimmungen bei grösserem Gehalt an Chloriden und Bromiden zu hoch ausfallen.

Ueber den Einfluss des Kochsalzes auf die Ergebnisse der Bestimmung der organischen Substanzen im Wasser nach der Methode von Kubel; von N. Schmidt[7]). Verf. machte die gleichen Beobachtungen, wie sie in den vorstehenden Referaten mitgetheilt sind und empfiehlt ebenfalls die Oxydation in alkalischer Lösung.

Einfluss von Chlor und Chloriden auf die Bestimmung des Sauerstoffverbrauches des Wassers; von J. B. Weems und J. C.

---

1) Annal. chim. anal. 1901, 127, 171; Ztschr. f. Unters. d. Nahr.- u. Genussm. 1901, 797. 2) Apoth. Ztg. 1901, 454.
3) Rev. pharm. 4) Apoth. Ztg. 1901, 434.
5) Rev. pharm. 1901, 161. 6) Wratsch 1901, 40 u. 82.
7) Wratsch 1901, 570; Ztschr. f. Unters. d. Nahr.- u. Genussm. 1902, 134.

Brown [1]). Die Verff. sind zu denselben Ergebnissen gelangt wie zahlreiche andere Autoren.

Zur *Bestimmung des organischen Kohlenstoffes im Wasser* hat J. König [2]) ein Verfahren ausgearbeitet, welches darauf beruht, den sämmtlichen Kohlenstoff der organischen Verbindungen nach Entfernung der fertig gebildeten Kohlensäure durch oxydirende Mittel in Kohlensäure überzuführen, welche durch Natronkalk gebunden und gewichtsanalytisch bestimmt wird: 500 cc Wasser oder 250 cc, sobald dasselbe sehr reich an organischen Stoffen ist, werden, falls es trübe ist, durch einen Gooch'schen Tiegel mit Asbestfilter filtrirt, der Rückstand mit destillirtem Wassernachgewaschen, und das Filtrat in einem Rundkolben unter Kühlung zuerst eine halbe Stunde zur Vertreibung der etwa vorhandenen Kohlensäure gekocht. Nach dem Erkalten setzt man 3 g Kaliumpermanganat, 10 cc einer 20 % igen Mercurisulfatlösung, sowie noch weiter 40 cc verdünnte Schwefelsäure hinzu, verschliesst wieder mit dem Kühler, welcher seinerseits mit verschiedenen Röhren zum Trocknen der Kohlensäure, sowie zur Bindung der Kohlensäure, wozu sich am besten ein mit Natronkalk und ein mit Natronkalk und Chlorcalcium zu gleichen Theilen gefülltes Röhrchen eignet, verbunden wird. Letztere müssen vor und nach dem Versuch zur Bestimmung der durch die Oxydation gebildeten Kohlensäure gewogen werden. Ist der Apparat zusammengesetzt, so erhitzt man vorsichtig. Behufs Bestimmung der eventuell durch den Gooch'schen Tiegel abfiltrirten organischen Schwebestoffe der angewendeten 500 cc Wasser wird der Rückstand im Gooch'schen Tiegel sammt Asbestfilter in ein 250 cc grosses Kölbchen gebracht, 10 cc einer 20 % igen Mercurisulfatlösung und 5 g Chromsäure hinzugesetzt. Den Kolben verschliesst man wie oben mit dem Kühler, welchen man wiederum mit den Absorptionsröhren verbindet. In den Kolben lässt man nun durch ein mit Glashahn abschliessbares Trichterrohr, welches neben dem Kühler im Gummistopfen des Kolbens sich befindet, 50 cc concentrirte Schwefelsäure hinzufliessen, verschliesst den letzteren, erwärmt vorsichtig und verfährt sonst in derselben Weise. Dieses Verfahren giebt einen genauen Anhalt für den Gehalt eines Wassers an organischem Kohlenstoff in gelöster, wie in Schwebeform. Wird weiter jetzt die Menge des zur Oxydation erforderlichen Sauerstoffs ermittelt, so kann aus dem Verhältniss beider Elemente zu einander ein Rückschluss auf die Natur der organischen Stoffe gemacht werden.

Die Bestimmung des Chlors durch Titration mittelst Silbernitrat giebt nach L. W. Winkler [3]) bei chlorarmen Wässern falsche Resultate, da zum Eintritt der Endreaction eine bestimmte Menge Silbernitrat erforderlich ist, welche die Menge des Chlors

1) Procedings of. the Jowa Acad. of. Sciences 1901; Ztschr. f. Unters. d. Nahr.- u. Genussm. 1902, 521.

2) Ztschr. f. Unters. d. Nahr.- u. Genussm. 1901, 193.

3) Ztschr. f. anal. Chem. 1901, 9.

umsomehr beeinflusst je kleiner dieselbe ist. Verf. giebt deshalb eine Tabelle an, nach welcher man die erhaltenen Resultate corrigiren kann. Titrirt man 100 cc Wasser nach Zusatz von 1 cc 1 % iger Kaliumchromatlösung mit einer Silberlösung, von welcher jedes cc 1 mg Chlor entspricht, so sind folgende Mengen in Abzug zu bringen:

Verbrauchte Lösung cc	Correction cc	Verbrauchte Lösung cc	Correction cc
0,2	0,20	2,0	0,44
0,3	0,25	3,0	0,46
0,4	0,30	4,0	0,48
0,5	0.33	5,0	0,50
0,6	0,36	6,0	0,52
0,7	0,38	7,0	0,54
0,8	0,39	8,0	0,56
0,9	0,40	9,0	0,58
1,0	0,41	10,0	0,60

Eine volumetrische Methode zur *Bestimmung der Schwefelsäure in Trinkwässern* wurde von C. Hartleb [1]) angegeben. Für die Bestimmung sind folgende Lösungen erforderlich. 1. $^1/_{10}$-Normal-Baryumchloridlösung mit 12,2 g $BaCl_2, 2H_2O$ im Liter, 2. empirische Kaliumchromatlösung mit ca. 9,8 g K_2CrO_4 im Liter, 3. $^1/_{10}$-Silbernitratlösung als Indicator. Zur Einstellung der Kaliumchromatlösung auf die $^1/_{10}$-Baryumchloridlösung beschickt man ein ca. 300 cc fassendes Glaskölbchen mit 100 cc destillirten Wasser, misst aus der Quetschhahnbürette 10 cc $^1/_{10}$-Chlorbaryumlösung hinzu und erhitzt auf dem Drahtnetz über freier Flamme zum Sieden. Ohne das Kölbchen vom Netz zu entfernen, tröpfelt man nun aus einer Ausgussbürette von der Kaliumchromatlösung solange hinzu, bis ein mit einem Glasstabe herausgehobener und in ein kleines, flaches Porcellanschälchen gegebener Tropfen mit einem Tropfen der $^1/_{10}$-Silberlösung einen deutlichen Niederschlag von schwach gelber Farbe giebt. Die bis zu diesem Punkte verbrauchte Anzahl Cubikcentimeter der Kaliumchromatlösung notirt man als Titer derselben; sie entsprechen also 10 cc der $^1/_{10}$-Baryumchloridlösung. — Ausführung der Schwefelsäurebestimmung: Nachdem man sich durch eine qualitative Vorprüfung darüber Aufschluss verschafft hat, ob das zu prüfende Wasser viel oder wenig Sulfate enthält, misst man 100 cc desselben in das 300 cc-Kölbchen und giebt, je nach dem Befunde der qualitativen Vorprüfung, zunächst 10, 15 oder 20 cc $^1/_{10}$-Baryumchloridlösung hinzu. Den ursprünglichen Stand der Baryumchloridlösung in der Quetschhahnbürette notirt man vorher. Jetzt erhitzt man und kocht ca. 4—5 Minuten. Von dem Inhalte des Kölbchens filtrirt

1) Pharm. Ztg. 1901, 501

man nun einige Cubikcentimeter ab, wäscht mit Aqu. dest. nach und untersucht das Filtrat mit ca. 0,5 cc der $^1/_{10}$-Baryumchloridlösung aus der Quetschhahnbürette auf Schwefelsäure. Enthält das Filtrat noch Schwefelsäure, so ist das ein Zeichen dafür, dass man den 100 cc Wasser zu wenig $^1/_{10}$-Baryumchloridlösung zu Anfang hinzugefügt hatte. Man lässt daher von letzterer weitere 4—5 cc zufliessen, kocht wieder einige Minuten usw. und wiederholt die Zugabe von $^1/_{10}$-Baryumchloridlösung so lange, bis ein Filtrat keine Reaction auf H_2SO_4 mehr giebt, d. h. bis nicht nur alle Schwefelsäure als $BaSO_4$ gefällt, sondern auch noch ein Ueberschuss von Baryumchlorid vorhanden ist. Sämmtliche Filtrate aus diesen Versuchen werden zu dem Kölbcheninhalte zurückgegeben und die benutzten Probecylinder mit etwas Aqu. dest. nachgespült. Nun titrirt man, wie bei der Titerstellung des Kaliumchromats oben angegeben, mit der empirischen Kaliumchromatlösung den Ueberschuss von Baryumchlorid zurück unter Zuhülfenahme von $^1/_{10}$-Silbernitratlösung als Indicator. Der Endpunkt der Titration ist da, sobald ein Tropfen des Kölbcheninhalts mit einem Tropfen $^1/_{10}$-$AgNO_3$ einen schwach gelb gefärbten Niederschlag erzeugt. Die Reaction ist scharf und zeigt sich dann recht deutlich, wenn man das Porcellanschälchen einige Male hin und her bewegt, wobei sich der Niederschlag zusammenballt und die Gelbfärbung mehr hervortritt. Die zum Zurücktitriren des Baryumchloridüberschusses verbrauchte Menge der empirischen Kaliumchromatlösung rechnet man auf $^1/_{10}$-Normallösung um und zieht die so gefundene Anzahl Cubiccentimeter der $^1/_{10}$-Normal-Kaliumchromatlösung von der insgesammt aufgewendeten Menge der $^1/_{10}$-Baryumchloridlösung ab. Der Rest der letzteren stellt diejenige Menge Baryumchlorid dar, welche zur Ausfällung der in 100 cc des Wassers vorhandenen Schwefelsäure erforderlich war, und ergiebt, mit 0,004 multiplicirt, die Menge dieser als SO_3.

Zur maassanalytischen Bestimmung der Schwefelsäure im Wasser empfiehlt L. W. Winkler[1]) folgendes Verfahren: Von dem zu untersuchenden Wasser giesst man 150—200 cc in eine Kochflasche, säuert mit 5—10 Tropfen rauchender Salzsäure an, setzt 0,1—0,2 g reines Baryumchromat hinzu (erhalten durch Fällung von Chlorbaryum mit Kaliumchromat) und erhitzt einmal zum Aufkochen. Nach völligem Erkalten fügt man so viel Natronlauge hinzu, dass die Flüssigkeit rothes Lackmuspapier eben bläut und filtrirt nun durch ein trocknes Filter. Von dem Filtrat verwendet man nur die letzten, klar filtrirten Antheile, in welchen die Menge der durch die Einwirkung der Alkalisulfate auf das Baryumchromat entstandene Alkalichromate bestimmt wird. Verf. versetzt zu diesem Zwecke eine abgemessene Menge (100 cc) destillirtes Wasser, welches mit wenig Natronlauge alkalisch gemacht ist, so lange mit einer Kaliumdichromatlösung, bis dasselbe die gleiche

1) Ztschr. f. anal. Chem. 1901, 465; Ztschr. f. Unters. d. Nahr.- u. Genussm. 1901, 130.

Färbung zeigt, wie 100 cc des Filtrates. Aus der Menge der Kaliumdichromatlösung berechnet man dann die Menge der Schwefelsäure. Die im Filtrat enthaltenen löslichen Chromate auf jodometrischem Wege zu bestimmen, ist nach Versuchen des Verf.'s nicht zu empfehlen, da die Einwirkung der Chromsäure auf Jodkalium wegen der grossen Verdünnung zu langsam verläuft. Die colorimetrische Bestimmung soll für die Praxis genügend genaue Resultate ergeben.

Ueber die Bestimmung von Kalk und Magnesia im Wasser; von L. W. Winkler [1]). Bringt man eine Kaliumoleatlösung mit einer wässerigen Lösung von Calcium- und Magnesiumsalzen zusammen, so tritt bei Gegenwart von Seignettesalz nur eine Umsetzung zwischen Oleat und Calciumsalz ein, während das Magnesiumsalz nicht in Oleat übergeführt wird. Fügt man hingegen zu den Lösungen von Calcium- und Magnesiumsalzen Kaliumoleat und Chlorammonium hinzu, so wird auch das Magnesiumsalz in Oleat umgesetzt. Man kann die völlige Ueberführung der Calcium- und Magnesiumsalze in Oleate bekanntlich an dem mehrere Minuten bestehen bleibenden Schaume erkennen, der beim geringsten Ueberschusse an Kaliumoleat in der Lösung auftritt. Die Umsetzung der Calciumsalze in Oleat geht sehr rasch von statten, während die Reaction zwischen Magnesiumsalz und Kaliumoleat langsamer verläuft; man darf daher die Umsetzung erst dann als beendigt betrachten, wenn der Schaum mindestens 5 Minuten stehen bleibt, und es ist zweckmässig, dieselbe in alkalischer Lösung vorzunehmen, da hierdurch die Reaction zwischen Calciumsalzen und Kaliumoleat verzögert und der Endpunkt deutlicher wird. Der Verf. hat diese Beobachtungen zur Bestimmung der Calcium- und Magnesiumsalze im Wasser verwerthet. Hierzu sind vier Lösungen erforderlich: I. Eine alkalische Seignettesalzlösung. Man löst 6,0 g reines Kaliumhydroxyd und 100,0 g krystallisirtes Seignettesalz in 500 cc Wasser. Zur Prüfung auf einen etwaigen Calcium- und Magnesiumgehalt verdünnt man 5 cc dieser Lösung mit 100 cc Wasser und fügt 0,1 cc der alkoholischen Kaliumoleatlösung (s. unter IV) hinzu. Es muss nach kräftigem Umschütteln ein reichlicher Schaum entstehen. — II. Eine ammoniakalische Chlorammoniumlösung. Eine Lösung von 10 g Chlorammonium in Wasser versetzt man mit 100 cc 10 %iger Ammoniakflüssigkeit und verdünnt mit Wasser auf 500 cc. Zur Prüfung auf Calcium- und Magnesiumsalze prüft man, wie unter I angegeben. — III. Eine Chlorbaryumlösung, entsprechend einem Wasser mit 100 Hydrotimetergraden. Eine Lösung von 4,363 g reinem, krystallisirtem Chlorbaryum auf 1 Liter Wasser. — IV. Eine alkoholische Lösung von Kaliumoleat. 1 cc dieser Lösung soll 1 Hydrotimetergrad in 100 cc einer Kalklösung entsprechen. Zur Herstellung dieser Lösung mischt man 15 cc reiner Oelsäure, wie sie sich im Handel befindet, mit 600 cc Alkohol von 90—95° und

1) Ann. Chim. analyt., nach Journ. de pharm. 1901, S. 318.

400 cc destillirtem Wasser, löst in dem Gemische 4 g reines Kaliumhydroxyd, filtrirt nach zwei- bis dreitägigem Stehen und verdünnt das klare Filtrat mit einem Gemische aus 6 Volum-Theilen Alkohol von 90—95° und 4 Volum-Theilen Wasser, sodass 1 cc der Lösung genau 1 Hydrotimetergrad in 100 cc Kalklösung entspricht. Um den Titer der Lösung feztzustellen, bringt man 10 cc von der Lösung III in ein Stöpselglas von 200 cc Inhalt, verdünnt mit Wasser auf 94 cc und fügt 5 cc der Lösung I hinzu. Zu diesem Gemische lässt man aus einer Bürette so viel Kaliumoleatlösung hinzufliessen, bis nach kräftigem Umschütteln ein reichlicher Schaum 5 Minuten lang stehen bleibt. Aus der verbrauchten Anzahl Cubiccentimeter Oleatlösung lässt sich leicht feststellen, mit wie viel verdünntem Alkohol dieselbe noch zu versetzen ist, dass 1 cc = 1 Hydrotimetergrad entspricht. Dieselbe wird in einer mit Glasstopfen verschliessbaren Flasche aufbewahrt. — Zur Ausführung der Bestimmung in einem natürlichen Wasser macht man zunächst einen Vorversuch. Man verdünnt 10 cc des zu prüfenden Wassers auf 100 cc, fügt 2—3 cc der Lösung II hinzu und lässt aus einer Bürette Kaliumoleatlösung bis zur Schaumbildung zufliessen. Aus der verbrauchten Anzahl Cubikcentimeter berechnet man annähernd die Hydrotimetergrade des Wassers. Enthält das Wasser mehr als 10 Hydrotimetergrade, so bringt man die zu untersuchende Probe durch Verdünnen mit destillirtem Wasser auf ungefähr 10 Grade und führt dann die Bestimmung aus. Zur Kalkbestimmung wendet man 100 cc des etwa 10 Hydrotimetergrade enthaltenden Wassers an, versetzt dieselben mit 5 cc der Lösung I und mit Kaliumoleatlösung bis zur Schaumbildung. Durch Multiplication der verbrauchten Cubikcentimeter Kaliumoleatlösung mit 7,143 erhält man die Milligramme Calciumoxyd, welche in 1 Liter des angewandten Wassers enthalten sind. — Zur Magnesiabestimmung verdünnt man 100 cc des auf ungefähr 10 Härtegrade gebrachten Wassers in einer Stöpselflasche von 400 cc Inhalt mit 100 cc destillirtem Wasser, fügt 5 cc der Lösung II hinzu und führt die Titration mit Kaliumoleatlösung in der angegebenen Weise aus. Von der Differenz zwischen dem Verbrauche an cc Kaliumoleatlösung bei der ersten und zweiten Titration (mit Seignettesalz- und Chlorammoniumzusatz) zieht man $^1/_4$ ab und multiplicirt die so erhaltene Zahl mit 4,357, um die Mengen Magnesia in Milligramm festzustellen, welche in 1 Liter des untersuchten Wassers enthalten sind. Die vom Verf. auf dem angegebenen Wege, sowie gewichtsanalytisch gewonnenen Ergebnisse in Wässern von bekanntem Calcium- und Magnesiumgehalte gaben ziemlich genau übereinstimmende Zahlen.

Bestimmung der Härte des Wassers; von M. Pleissner[1]). Verfasser empfiehlt an Stelle der Clark'schen Seifenlösung eine solche, von der jedes cc bei Anwendung von 100 cc Wasser 1 deutschen Härtegrad entspricht. Zur Darstellung der Seifenlösung löst man

---

1) Pharm. Centralh. 1901, 145.

20 g reine Marseiller Seife in verdünnten Spiritus (70%) zu einem Liter und stellt die Lösung gegen Barymchloridlösung ein, welche 0,436 g $BaCl_2 \cdot 2H_2O$ im Liter enthält und von welcher 100 cc 10 deutschen Härtegraden entsprechen. Der Verbrauch an Seifenlösung ist zwar nicht direct proportional, die Berechnung ist aber ohne Anwendung der sonst erforderlichen Tabelle höchst einfach, da der Verbrauch an Seifenlösung mit jedem Härtegrad um 0,1 cc steigt. Die Härte berechnet sich dann aus der Formel $x = \frac{10n - 10}{9}$ wobei n die Zahl der cc Seifenlösung bedeutet.

Ueber die Bestimmung der Härte des Wassers; von W. Appelius [1]). Verf. hat die Methoden von Clark und die von Hehner mit einander verglichen. Die Hehner'sche Methode beruht auf demselben Princip, wie das von Giorgis und Feliciani angegebene Verfahren [2]), nur geschieht die Ueberführung der Calcium- und Magnesiumsalze in Carbonate durch Eindampfen mit Sodalösung von bekanntem Gehalt, worauf im Filtrat der Ueberschuss an Alkali bestimmt wird. Da beim Eindampfen von Magnesiumsalzlösung mit Soda sich basische Carbonate bilden können, ist Verf. der Ansicht, dass die Hehner'sche Methode keine genauen Resultate giebt und zieht deshalb die Clark'sche Methode vor.

Ueber das beste Verfahren zur Bestimmung der gesammten und bleibenden Härte des Wassers; von A. Carnevali [3]). Verf. hat das von Giorgis und Feliciani angegebene Verfahren nachgeprüft und mit dem Clark'schen Verfahren verglichen. Ersteres ist als leicht ausführbar und sehr genau dem Clark'schen Verfahren bei weitem vorzuziehen.

Härtebestimmung von Wasser; von Giuseppe Venturoli [4]). Die Methode zur Härtebestimmung von Wasser, wie sie von Boutron und Boudet angegeben worden ist, liefert keine genauen Resultate, da der Endpunkt, bei welchem die vollkommene Ausfällung der Calcium- und Magnesiumsalze stattfindet, sich nie ganz genau feststellen lässt; auch wirkt ein etwaiger Kohlensäuregehalt des zu untersuchenden Wassers störend auf die Reaction ein. Der Verfasser schlägt daher ein neues Verfahren vor, welches darin besteht, dass man die Calcium- und Magnesiumsalze mit einer titrirten Natriumcarbonatlösung im Ueberschuss versetzt und den Ueberschuss mit Salzsäure oder Schwefelsäure unter Anwendung von Methylorange oder Lackmus zurücktitrirt. Die Natriumcarbonatlösung enthält im Liter 0,429 g des reinen, wasserfreien Salzes, so dass 1 cc = 0,00045 Chlorcalcium oder 1° der Seifenlösung nach Boutron und Boudet entspricht. Die Säure, welche zur Rücktitrirung dient, wird dem entsprechend eingestellt. Man führt den Versuch in 40 cc Wasser aus. Der Härtegrad ergiebt

---

1) Bull. Assoc. Belge Chim. 1901, 322; Ztschr. f. Unters. d. Nahr.- u. Genussm. 1902, 521. 2) vgl. dies. Ber. 1900.
3) Staz. sperim. agrar. Ital. 1900, 365; Ztschr f. Unters. d. Nahr.- u. Genussm. 1901, 850. 4) Bull. des sciences pharmakol.

sich aus der Zahl der zur Ausfällung der Calcium- und Magnesiumsalze erforderlichen cc Natriumcarbonatlösung.

Bestimmung des Kalkes im Wasser; von Gasselin[1]). Verf. schlägt vor, das Calcium durch einen Ueberschuss von $^1/_{100}$ Normaloxalsäure auszufällen, abzufiltriren und im Filtrat die überschüssige Oxalsäure durch Titration mit $^1/_{100}$ normal Kaliumpermanganatlösung zu bestimmen. Aus der Differenz ergiebt sich die Menge des Calciums.

Die Bestimmung des Ammoniaks, der Salpetersäure und salpetrigen Säure in den natürlichen Wässern; von L. W. Winkler[2]). Verf. theilt einige kleine Verbesserungen der von ihm angegebenen Methoden[3]) mit.

Der Nachweis und die Bestimmung von Nitraten in Trinkwässern lässt sich nach P. Cazeneuve und H. Défournel[4]) mit Brucin und krystallisirbarer Ameisensäure in folgender Weise ausführen: Die Verfasser dampfen 1 Liter Wasser unter den gewöhnlichen Vorsichtsmaassregeln ab. Der Rückstand wird mit 20 cc destillirtem Wasser aufgenommen, welche man sodann auf dem Wasserbade mit 0,05 g Brucin in einer kleinen Schaale mit flachem Boden verdampft. Einige Tropfen krystallisirbarer Ameisensäure werden in die vom Wasserbade entfernte, noch heisse Schaale eingegossen, und man giebt sofort etwas destillirtes Wasser zu. Unter diesen Bedingungen kann die Empfindlichkeit 1 : 1000000 erreichen. Man erhält eine gelbe Färbung, welche nach 12 Stunden in Rosa umschlägt. Der Zusatz von etwas Wasserstoffsuperoxyd bewirkt den Umschlag in Rosa in $^1/_4$ Stunde. Die quantitative Bestimmung der Nitrate kann durch diese Reaction colorimetrisch ausgeführt werden, indem man vergleichsweise mit bekannten Mengen von Nitraten arbeitet.

Bestimmung des Nitratstickstoffs im Wasser mit Hülfe von Zinnchlorür. Nach Divers und Tamen-Haga[5]) wird Salpetersäure durch überschüssige saure Zinnchlorürlösung zu Hydroxylamin reducirt, ein Process, der, wie Henriot gezeigt hat, in der Siedehitze nach folgender Gleichung verläuft: $3SnCl_2 + KNO_3 + 8HCl = 3SnCl_4 + NH_2OHHCl + KCl + 2H_2O$. Man bestimmt dann das überschüssige Zinnchlorür mittelst Jod nach der Gleichung $SnCl_2 + 2J + 4HCl = SnCl_4 + 2HJ$. Aus diesen Gleichungen ergiebt sich, dass 6 Atome Jod 1 N entsprechen. Will man diesen Process practisch verwerthen, so braucht man eine Zinnchlorürlösung, welche durch Auflösen von 14 g reinem Zinn in Salzsäure ad 1000 cc gewonnen und peinlich vor Luftzutritt geschützt wird, und eine Jodlösung, welche 8—9 g Jod und 20 g KJ im Liter enthält und gegen Thiosulfat oder Kaliumnitrat eingestellt wird. Ausgeführt wird die Bestimmung wie folgt: Man dampft in einem

1) Journ. Pharm. Chim. 1900, 556.
2) Chem. Ztg. 1901, 586; Ztschr. f. Unters. d. Nahr.- u. Genussm. 1902, 131. 3) vgl. dies. Ber. 1900.
4) Chem.-Ztg. Rep. 1901, Nr. 24.
5) Rép. de Pharm. 1901, Nr. 5; d. Pharm. Ztg. 1901, 461.

125 cc-Kolben 50 cc des zu untersuchenden Wassers im Sandbade zur Trockne, giebt in den wieder erkalteten Kolben 10 cc reine Salzsäure und 10 cc der Zinnchlorürlösung und verschliesst ihn mit einem einfach durchbohrten Kautschukstopfen, durch den ein 10 cm langes Glasrohr geht, welches mit einem ebenso langen Kautschukschlauch verbunden ist. Sofort nach dem Zusatz der Zinnchlorürlösung erhitzt man die Flüssigkeit unter einem Abzuge 10 Minuten lang zum Sieden, verbindet den Schlauch unmittelbar darauf mit einem Kohlensäureentwicklungsapparat und lässt den Kolben in einer CO_2-Atmosphäre erkalten. Gleichzeitig mit diesem wird ein blinder Versuch angestellt. Man versetzt den Kolbeninhalt mit 10 cc Wasser, einigen Tropfen Stärkelösung und titrirt mittelst Jodlösung. Aus dem Verbrauch an Jodlösung ergiebt sich der vorhandene Ueberschuss an Zinnchlorür und aus der verbrauchten Menge Zinnchlorür die Menge der Salpetersäure. Organische Substanzen beeinflussen das Ergebniss nicht, wohl aber Eisensalze, die desshalb vorher durch NH_3 entfernt werden müssen.

Kritische Studie über die wichtigsten Reagentien zum Nachweis der salpetrigen Säure in Wasser; von H. Mennicke[1]). Verf. bespricht die zur colorimetrischen Bestimmung der salpetrigen Säure in Verdünnungen 1:100000 bis 1:10000000 gebräuchlichen Reagentien und hat die Empfindlichkeit derselben einer vergleichenden Prüfung unterzogen. Als empfindlichstes Reagens empfiehlt er das Erdmann'sche in der neuen Modification, bei welcher p-Amidobenzoesäureester verwendet wird. Mit Hülfe dieses Reagens lässt sich Natriumnitrit noch in der Verdünnung 1:200 Millionen nachweisen.

Die Bestimmung von Phosphaten in Trinkwässern nimmt man nach A. G. Woodman und L. L. Cayvan[2]) mit Vortheil in folgender Weise vor: 50 cc Wasser und 3 cc Salpetersäure (spec. Gew. 1,07) werden in einer Porcellanschaale auf dem Wasserbade zur Trockne verdampft. Der Rückstand wird 2 Stunden in einem Ofen bei der Siedetemperatur des Wassers erhitzt. Der trockne Rückstand wird danach mit 50 cc kaltem destillirten Wasser behandelt, das man in mehreren Absätzen zugiebt, und in die zur colorimetrischen Vergleichung dienende Röhre gegossen. Man braucht die Lösung nicht zu filtriren. Nunmehr giebt man 4 cc Ammoniummolybdatlösung (50 g reines neutrales Salz in 1 Liter destillirtem Wasser) und 2 cc Salpetersäure hinzu und schüttelt. Nach 3 Minuten vergleicht man die Farbe der Lösung mit den Normallösungen. Diese werden durch Verdünnung wechselnder Mengen einer Phosphatlösung auf 50 cc, die in 1 Liter 0,5324 g reines krystallisirtes Natriumphosphat ($Na_2HPO_4 . 12H_2O$), 100 cc Salpetersäure (1,07) und destillirtes Wasser enthält, und durch Zusatz obiger Reagentien hergestellt.

---

1) Ztschr. f. angew. Chem. 1900, 711; Ztschr. f. Unters. d. Nahr.- u. Genussm. 1901, 223.
2) Journ. Amer. Chem. Soc. 1901, 96; d. Chem. Ztg. 1901, Rep. 124.

Bestimmung der in natürlichen Wässern gelösten Gase; von L. W. Winkler [1]).

Die Bestimmung der Kohlensäure im Wasser; von Joseph W. Ellms und Jay C. Beneker [2]). Die Verf. haben die Methoden von Pettenkofer, von Trillich, von Lunge-Trillich oder Seyler nachgeprüft und haben gefunden, dass die letztere die genaueste und am leichtesten ausführbare ist.

Bestimmung des gelösten Sauerstoffs in Wässern bei Gegenwart von Nitraten und organischen Substanzen; von S. Rideal und C. G. Stewart [3]). Die Ausführung des Verfahrens, welches eine Abänderung der Winkler'schen Methode darstellt, geschieht in folgender Weise. Eine Flasche mit Glasstopfen von bekanntem Inhalt (ungefähr 300 cc) wird mit Wasser ganz angefüllt, darauf lässt man aus einer Pipette, welche bis auf den Boden der Flasche reicht, 1 cc 33 %ige Manganchlorürlösung und darauf 3 cc einer Lösung von 33 % Aetznatron- und 10 % Jodkaliumgehalt zufliessen. Man verschliesst vorsichtig unter Vermeidung einer Luftblase und schüttelt den Inhalt kräftig durch. Nach kurzem Stehen klärt sich die Flüssigkeit. Man entfernt nun den Stopfen und giebt 3 cc Salzsäure hinzu, welche man ebenfalls auf den Boden der Flasche ausfliessen lässt. Nach 5 Minuten langem Stehen im Dunkeln bringt man die Flüssigkeit in eine Porcellanschaale und titrirt mit Thiosulfat das frei gewordene Jod. Bei Anwesenheit von Nitriten müssen dieselben vorher durch soviel Kaliumpermanganat, wie bei der Titration des mit Schwefelsäure angesäuerten Wassers ohne Erhitzen verbraucht wird, oxydirt werden.

Ueber den niedrigsten für das Leben der Fische nothwendigen Sauerstoffgehalt des Wassers; von J. König und B. Hünnemeier [4]).

Ueber den niedrigsten für das Leben der Fische nothwendigen Sauerstoffgehalt des Wassers und über die für dieselben giftigen Mengen im Wasser gelöster Kohlensäure; von J. Kupzis [5]).

Blei und Trinkwasser; von P. Carles [6]). Verf. hat festgestellt, dass der Bleiangriff um so grösser ist, je weicher das Wasser ist, und wenn das Wasser mit dem Blei gleichzeitig noch mit anderen Metallen in Berührung kommt. Auch Salze, namentlich Nitrate und Nitrite, sowie freie Kohlensäure begünstigen die Auflösung von Blei. Als bestes Mittel zur Verhütung des Bleiangriffs hat sich Calciumbicarbonat bewährt. Zum Nachweis des Bleies eignet sich am besten Schwefelwasserstoffwasser.

Systematische Untersuchungen über die Angreifbarkeit des Bleies durch Wasser; von Stanislav Ružička [7]).

---

1) Ztschr. f. anal. Chem. 1901, 523; Ztschr. f. Unters. d. Nahr. u. Genussm. 1902, 136.

2) Journ. Amer. Chem. Soc. 1901, 405; Ztschr. f. Unters. d. Nahr.- u. Genussm. 1902, 134.

3) Analyst 1901, 141; Ztschr. f. Unters. d. Nahr.- u. Genussm. 1902, 137.

4) Ztschr. f. Unters. d. Nahr.- u. Genussm. 1901, 385.

5) Ztschr. f. Unters. d. Nahr.- u. Genussm. 1901, 631.

6) Journ. Pharm. Chim. 1900, 517; Ztschr. f. Unters. d. Nahr.- u. Genussm. 1901, 559. 7) Arch. f. Hygiene 1901, 23; Ztschr. f. Unters. d. Nahr.- u. Genussm. 1902, 518.

Eine Verunreinigung von Wasser und Boden durch Zink beobachtete P. Soltsien [1]). Diese Verunreinigung war darauf zurückzuführen, dass in der Kläranlage eines Schlachthauses zum Klären des Abwassers unreines Zinksulfat verwendet wurde. Die im Ueberschuss vorhandenen gelösten Zinkverbindungen gelangten mit dem geklärten Abwasser in den Flusslauf, während die zinkhaltigen Niederschläge als Düngemittel verwendet wurden und so den Boden verunreinigten.

Ueber den Nachweis des Cystins in verdorbenen Wässern; von M. Molinié [2]). Verf. hat die Versuche von Causse [3]) mit selbst dargestelltem und ihm von dem genannten Autor überlassenem Reagens wiederholt und folgende Resultate erhalten: Alle Wässer, selbst destillirtes Wasser, geben mit dem erwähnten Reagens eine bei Gegenwart von SO_2 beständige, orangegelbe Färbung, wenn das Wasser saure Reaction besitzt. In einem neutral reagirenden Wasser entstand niemals eine Färbung. Das Reagens scheint demnach kein für das Cystin characteristisches zu sein. Auf die von M. Molinié gemachten Angaben hin, hat Causse [4]) seine Versuche wiederholt und hat die Richtigkeit seiner früheren Beobachtung bestätigt gefunden. — Das von Molinié verwendete destillirte Wasser ist nach Ansicht des Verf. höchst wahrscheinlich eisenhaltig gewesen. Destillirt man nämlich ein verdorbenes Wasser, welches die erwähnte positive Reaction giebt, so erhält man mit dem Destillat gewöhnlich noch eine schwache, positive Reaction. Wird das Wasser dagegen unter Zusatz von Baryt destillirt, so giebt das Destillat keine Reaction. Die Schlussfolgerungen von Molinié sind daher nicht zutreffend. Das erwähnte Reagens ist mehr für eine ganze Gruppe, als für eine einzelne Verbindung charakteristisch. Enthalten die Wässer eisenhaltige Verbindungen mit der Gruppe CSH oder COS, so geben sie eine positive Reaction, welche durch schweflige Säure nicht zerstört wird. Die mehrwerthigen Phenole, wie Resorcin, Brenzkatechin und das gewöhnliche Phenol selbst geben die Reaction gleichfalls mit für jedes Phenol charakteristischem Farbenton. Diese zwei Gruppen CSH und COS verdanken ihre Entstehung sicherlich einer putriden Gährung und man erkennt leicht die Beziehungen, welche zwischem dem Grad der Verdorbenheit des Wassers und dessen Wirkung auf das Reagens bestehen.

Ueber die Gegenwart von Tyrosin in verdorbenem Brunnenwasser; von H. Causse [5]).

Ueber das Vorkommen von Eisenoxysulfocarbonat im Rhonewasser; von H. Causse [6]). Das während einer bestimmten Zeit (Juni bis Herbst) der Rhone entnommene Wasser zeigte folgendes Verhalten: Es färbte das Schiff'sche Reagens, erzeugte mit dem Nessler'schen Reagens zunächst eine gelbe Färbung und darauf einen ockerfarbenen Niederschlag, wurde durch Lubbin'sches Rea-

1) Ztschr. f. öff. Chem. 1901, 280. 2) Compt. rend. 131, 720. 3) vgl. diesen Bericht 1900. 4) Compt. rend. 131, 1220. 5) Compt. rend. 130, 1196; Apoth.-Ztg. 1901, 447. 6) Compt. rend. 131, 947

gens grün und durch Brenzkatechin und Schwefelsäure johannisbeerroth gefärbt. Diese Reactionen kommen auch dem Formaldehyd zu, jedoch war das Destillationsproduct des Rhonewassers stets diesen Reagentien gegenüber indifferent. Andererseits bildete sich in dem Rhonewasser, wenn es längere Zeit an der Luft gestanden hatte, ein geringer, ockerfarbener Niederschlag, während das Wasser gleichzeitig die oben angegebenen Eigenschaften verlor. Wurde das Wasser einige Zeit auf 80° erhitzt, so entstand auf Zusatz von zuvor neutralisirtem Millon'schen Reagens ein krystallinischer Niederschlag, bestehend aus HgS, $Hg(NO_3)_2$ und $Fe(NO_3)_2$. Nach den Untersuchungen des Verf. sind diese Erscheinungen auf die Gegenwart von Eisenoxysulfocarbonat $CO{<}^{O}_{S}{>}Fe$ im Rhonewasser zurückzuführen. Die Menge dieses Körpers nimmt bis Mitte September zu, um im Herbst allmählich wieder zu verschwinden. Dieses Eisenoxysulfocarbonat dürfte durch eine Verbindung von CO_2 mit FeS entstanden sein, welch letzteres seine Bildung einer Reduction der Sulfate durch gewisse organische Substanzen des Flusswassers verdankt. Durch Einwirkung des Luftsauerstoffes zerfällt die Verbindung im Sinne folgender Gleichung:

$$2CO{<}^{O}_{S}{>}Fe + 3O = 2CO_2 + 2S + Fe_2O_3.$$

Ueber die Brauchbarkeit verschiedener Nährböden für die bacteriologische Wasseruntersuchung; von J. Thomann[1]). Verf. hat verschiedene Nährböden einer Prüfung unterzogen und empfiehlt als eine in jeder Beziehung geeignete Zusammensetzung folgende: Fleischextract Liebig 6 g, Pepton Witte 10 g, Kochsalz 5 g, Dikaliumphosphat 2 g werden in 1000 g destillirtem Wasser auf dem Dampfbad gelöst, und dieser Lösung 100 bis 120 g (je nach der Jahreszeit) Gelatine zugefügt. Nachdem sich letztere aufgelöst hat, wird mit Normalnatronlauge unter Verwendung von empfindlichem blauen Lackmuspapier als Indicator neutralisirt, und der neutralen Flüssigkeit 1,5 g krystallisirte Soda (= 15 cc einer 10 %igen Sodalösung) zugesetzt. Nach $^1/_2$ stündigem Kochen im Dampftopf oder noch besser nach $^1/_4$ stündigem Erwärmen im Autoclaven auf 110° filtrirt man, füllt in gewohnter Weise die Gelatine ab etc. Diese Gelatine ist nicht nur in kürzerer Zeit herzustellen, als die Fleischwassergelatine, sondern hat vor letzterer entschieden auch den Vorzug einer constanten Zusammensetzung.

Ueber das Vorkommen von Bacterien im destillirten Wasser; von Otto Papenhausen[2])

Anwendung der Bierhefe zum Studium des Grundwassers. Miquel[3]) wendet seit $1^1/_2$ Jahren reine Bierhefe an, um zu beweisen, dass der Erdboden keine reinigende Kraft auf das Wasser hat. Dieses Mittel kann auch gebraucht werden, um Communicationen zwischen Oberflächen- oder tiefer liegendem Wasser mit

1) Centralbl. f. Bacteriol. 1900, II, 796. 2) Pharm. Ztg. 1901, 1004.
3) Münch. med. Wchschr. 1901, S. 1337.

Quellwasser etc. festzustellen. Das betreffende Wasser muss natürlich vorher untersucht werden, ob es frei vom Saccharomyces Cerevisiae ist. Die im 10—20fachen Volumen Wasser aufgelöste Hefe, von der je nach Umständen 10, 20 und mehr kg nöthig sind, wird in das Wasser geworfen und um sie an irgend einer beliebigen Stelle wiederzufinden, das verdächtige Wasser in Kolben, welche verzuckerte Peptonbouillon enthalten, gegeben. Nach 24—48 Stunden werden sich die Colonien des Saccharomyces Cerevisiae und auch bald eine energische Alkoholfermentation entwickeln. Miquel fand, dass die Hefe nicht merklich an Lebensfähigkeit auch nach langen unteridischen Wanderungen einbüsst und dass man sie noch am Ende von über 100 km langen Wasserläufen und nach einem Aufenthalt von mehr als zwei Monaten entweder in diesen oder im Innern des Bodens wieder nachweisen konnte.

Zur Verbesserung des Leitungswassers bei Verwendung von Oberflächenwasser; von A. Schlicht[1]). Verf. empfiehlt zur Abkühlung des Wassers die Anlage eines Gradirwerkes. Dasselbe bietet ausserdem noch den Vortheil, dass eine Oxydation durch den Sauerstoff der Luft und eine Aufnahme von Luft und Kohlensäure stattfindet, wodurch das Wasser einen frischeren Geschmack erhält.

Ueber ein neues Verfahren zur Enteisenung von Grundwasser; von Otto Helm. Zur Enteisenung des Wassers eignen sich nach Versuchen des Verf. Thonerde, Eisenoxyd und zwei der Manganoxyde. Den Vorzug verdient das Eisenoxyd in Form von Brauneisenstein, Raseneisenstein etc. Die Erze werden in Stücke von 4 bis 20 mm Durchmesser zerkleinert und so in einen Behälter gegeben, dass unten die grösseren, oben die kleineren Stücke liegen. Der Behälter wird geschlossen und das zu enteisenende Wasser unmittelbar aus der Förderungspumpe des Grundwasserbrunnens hindurchgeleitet. Das Eisen scheidet sich an dem Eisenerz ab. Durch Rückspülung kann das im Apparat abgeschiedene Eisen zum Theil entfernt werden, die Beseitigung der festen lagernden Theile geschieht am wirksamsten durch Rösten bei erhöhter Temperatur an der Luft. Ein Vorzug des Verfahrens besteht darin, dass der ganze Vorgang der Enteisenung in vollständig geschlossenen Behältern geschieht, also hygienisch ganz einwandfrei ist, und dass derartige Apparate bei Einzelbrunnen in Dörfern und Gehöften angebracht werden können. Der mit Eisenerz gefüllte Behälter kann entweder in einem Wirthschaftsgebäude aufgestellt oder frostfrei neben dem Brunnenrohre in die Erde eingebaut und mit dem Förderungsrohre in Verbindung gebracht werden[2]).

Wasserenteisenung und Schnellfiltration; von O. Kröhnke[3]).

---

1) Ztschr. f. öff. Chem. 1900, 506. 2) Apoth.-Ztg. 1901, 374.
3) Ztschr. f. angew. Chem. 1900, 1154; Ztschr. f. Unters. d. Nahr.- u. Genussm. 1901, 557.

Versuche über den Einfluss der Algen auf den Filtrationsvorgang in Wasserwerken und über den Einfluss einiger Grünalgen auf Wasserbacterien, welche O. Strohmeier[1]) anstellte, ergaben, dass die vom Wasser mitgeführten Algen den Filtrationsprocess durch 1 m dicke Sandfilter beeinträchtigen, indem sie sich zwischen den Sandkörnchen vermehren und die Lücken bald ganz verstopfen. Andererseits aber zeigte es sich, dass infolge der durch die Algen bewirkten Verengung der Lücken zwischen den Sandkörnchen die Schlammteilchen weniger tief in das Filter nach unten vordringen, und dass das Filtrat freier von Bacterien wurde. Auch lässt sich das allzu rasche Verstopfen der Filter einigermaassen einschränken, wenn man dem Lichte freien Zutritt zu den Filtern lässt. Die bei ungehindertem Lichtzutritt kräftig assimilirenden Chlorophyceen üben alsdann einen sehr günstigen Einfluss auf den Bacteriengehalt des Wassers aus; so brachte Enteromorpha, tagsüber dem direkten Sonnenlicht ausgesetzt, den Keimgehalt von Leitungswasser schon nach 22 Stunden auf Null.

Die Wassersterilisation durch ozonisirte Luft nach dem System Abraham und Marnier; von Fritz Krull[2]).

Die *Wasserreinigung durch Ozon* wird von der Firma Siemens & Halske[3]) im Grossbetrieb auf folgende Weise ausgeführt: Das zu reinigende Wasser rieselt in einem Thurme über ein eingefülltes Vertheilungsmaterial, z. B. grobe Kiesel, während die ozonisirte Luft unten eingeführt wird und durch die Lücken in der überrieselten Füllung nach oben steigt. Sie kommt also mit dem in einer dünnen Schicht ausgebreiteten Wasser in innige Berührung, wird von demselben aufgenommen und gelangt sicher an die abzutödtenden Keime. Der Betrieb geht ohne Unterbrechung vor sich; das dem Thurme zulaufende Rohwasser fliesst dann sterilisirt wieder ab. Durch Vergrösserung des Thurmes oder durch Aufstellung mehrerer Thürme lässt sich die Leistungsfähigkeit beliebig vergrössern, so dass also jede gewünschte Wassermenge nach diesem Verfahren leicht behandelt werden kann. Das in Martinikenfelde bei Berlin zu Versuchszwecken eingerichtete Werk dieser Construction verwandelt das sehr gesundheitsschädliche Wasser der Unterspree, nach einer vorausgegangenen Schnellfiltration zur Beseitigung von Stroh, Gemüseresten und anderen gröberen Verunreinigungen, in ein krystallklares, keimfreies Trinkwasser. Die Leistungsfähigkeit dieses Versuchswerkes beträgt 10 cbm in der Stunde, könnte also für das Wasserwerk eines Städtchens von etwa 5000 Einwohnern genügen. Die Ozonwirkung erstreckt sich nicht nur darauf, dass das Wasser keimfrei gemacht wird, sondern ist auch im Stande, dasselbe zu entfärben, wenn es durch Eisenverbindungen gelb oder braun gefärbt ist.

Trinkwasserreinigung durch Ozon nach dem System von Siemens und Halske; von G. Erlwein[4]).

---

1) Biedermanns Annal. f. Agr. Chem. 29, 145.

2) Ztschr. f. angew. Chem. 1901, 57; Ztschr. f. Unters. d. Nahr.- u. Genussm. 1901, 846. 3) Pharm. Ztg. 1901, 716. 4) Journ. f. Gasbel. u. Wasservers. 1901, 522 u. 574; Ztschr. f. Unters. d. Nahr.- u. Genussm. 1902, 127.

Ueber das Schumburg'sche Verfahren der Wasserreinigung mittelst Brom; von Schüder[1]). Verf. hat die Brommethode Schumburgs zur Keimfreimachung von Wasser einer Nachprüfung unterzogen und ist dabei zu folgenden Ergebnissen gekommen: Das Verfahren versagt den Cholera- und Typhusbacterien gegenüber so gut wie ganz, und damit wahrscheinlich auch den übrigen im Wasser in Betracht kommenden Krankheitserregern, wie z. B. der Ruhr, des Weilschen Ikterus u. s. w. Den von Schumburg und Pfuhl zur Prüfung des Verfahrens angewendeten Versuchen kann Verf. beweisende Kraft nicht zuerkennen, weil a) die zum Nachweis der Vernichtung der pathogenen Keime benutzten Wassermengen gegenüber dem zum Versuch benutzten viel zu gering gewesen sind, und ausserdem sowohl Schumburg wie Pfuhl sogar hierbei Misserfolge gehabt haben; b) weil beide Untersucher zum Theil durch Filtration der Aufschwemmungen der pathogenen Keime durch doppelte Filter von Filtrirpapier für die Versuche Verhältnisse geschaffen haben, wie sie in der Praxis für die Wasserreinigung durch Brom selten vorkommen werden. Das Bromverfahren setzt den Gehalt eines auch stärker verunreinigten Wassers an gewöhnlichen Wasserbacterien sehr erheblich herab, auch wird zweifellos eine erhebliche Verminderung der Typhus- und Cholerakeime erzielt, jedoch nicht in dem Grade, dass ein inficirtes Wasser als Trinkwasser zu benutzen wäre. Auch bei Anwendung doppelter Filter aus Filtrirpapier vor dem Bromverfahren versagt dasselbe in der Mehrzahl der Fälle.

Ueber die Desinfection des Trinkwassers mit Natriumhypochlorit; von Hünermann und Deiter[2]). Das Natriumhypochlorit ist von Sickenberger und Kaufmann in Kairo vor einigen Jahren zur Wasserdesinfection empfohlen worden. Sickenberger gebrauchte Natriumhypochlorit mit 1 % wirksamem Chlor. Er glaubte mit 0,5 cc dieser in dunkelen Flaschen gut haltbaren Lösung, entsprechend 0,005 g Chlor, alle in einem Liter trüben Nilwassers enthaltenen Keime in 5 Minuten vernichtet zu haben, während Kaufmann für die Vernichtung von 10 Millionen Choleravibrionen im Liter Wasser nur 0,002—0,003 g Chlor für erforderlich hielt. Wie Hünermann nachweisen konnte, werden alle in einem Liter Wasser enthaltenen Typhus- und Kolibacillen sowie Choleravibrionen durch Zusatz von NaOCl mit 0,04 g wirksamen Chlors mit Sicherheit in 10 Minuten abgetötet. Das NaOCl desinficirt viel rascher als Chlorkalk. Der Härtegrad und der Gehalt des Wassers an organischer Substanz und Spuren von Ammoniak beeinträchtigen die Desinfection nicht erheblich. Die Bindung des Chlors nach vollendeter Desinfection wird mit Natriumsulfit bewirkt. Für 0,04 g Cl genügen 0,14 g Na_2SO_3. Da sich als Endproduct in dem desinficirten Wasser nur NaCl und Na_2SO_4 in sehr geringen Mengen bilden, ist eine Gesundheits-

1) Ztschr. f. Hyg. und Infktkr. 1901, 307.
2) Dtsch. med. Wchschr. 1901, 391.

schädigung durch die angewandten Chemikalien nicht zu befürchten. Der Gehalt des gewöhnlich gebrauchten Liq. Natrii hypochlorosi an wirksamem Chlor beträgt 0,5—0,6 %. Diese Lösung enthält aber zu wenig Chlor, um auf Reisen, im Manöver etc. gebraucht zu werden. Es ist nun Deiter gelungen, den Chlorgehalt der Natriumhypochloritlösung auf 15 %igen activen Chlors zu erhöhen. Zur Aufbewahrung dieser Lösung dienen kleine braune Flaschen mit eingeschliffenen Glasstopfen, der entweder vergipst oder mit einem Stück amerikanischen Kautschukheftpflasters, das bis auf den Hals der Flasche reicht, überklebt wird. Derartig aufbewahrte Lösungen — sowohl verdünnte wie auch concentrirte — zeigten nach acht Wochen nur eine unbedeutende Abnahme von activem Chlor. Bei der Desinfection von Wasser sind natürlich Gefässe zu vermeiden, welche von Chlor leicht angegriffen werden. Am besten eignen sich glasirte Thongefässe, emaillirte Schaalen und Eimer. Doch können auch verzinnte Kochgeschirre und Eimer benutzt werden, sofern sie frei von Rost sind. Holzgefässe vermindern die desinficirende Kraft unerheblich, wenn sie vor dem Gebrauche mit Sand ausgescheuert wurden. Um zu erkennen, ob die gebrauchte Menge von 40 mg Chlor wirklich zur vollständigen Desinfection eines Liters Wasser ausreicht, mischt man 1 cc des mit Natriumhypochloritlösung versetzten Wassers nach 5 Minuten langer Einwirkung mit 1 cc Jodkaliumstärkelösung. Eine tiefblaue Färbung zeigt an, dass die Lösung wirksam war.

Beiträge zur Trinkwasserdesinfection mit Chlor; von Victor Rabs[1]). Verf. hat das Verfahren zur Desinfection von Trinkwasser mit Natriumhypochlorit von Hünermann und Deiter einer Nachprüfung unterzogen und kann die Ergebnisse der beiden Autoren bestätigen. Anders gestalteten sich jedoch die Ergebnisse, wenn er nach der Methode von Schüder verfuhr, indem er in Kölbchen mit 100 cc Wasser 1—3 Oesen frischer Cholerakultur aufschwemmte, darauf Natriumhypochloritlösung hinzusetzte, dann das Bindungsmittel und schliesslich soviel von einer concentrirten Peptonkochsalzlösung hinzugab, dass eine 1 %ige Lösung entstand. Brachte er diese Kölbchen zunächst 24 Stunden in den Brutschrank bei 37 °, übertrug dann 0,5 cc auf eine Reihe von Peptonröhrchen, die bei 37° aufbewahrt wurden, so wuchsen etwa in der Hälfte der Röhrchen Choleravibrionen, allerdings meist erst nach 5—7 Tagen, doch war die Cholerarothreaction meistens sehr deutlich. Bei den Versuchen mit Typhusbacillen wuchsen, sobald grössere Mengen (2 cc) zu Agarplatten verarbeitet wurden, in mehr als der Hälfte der Versuche Typhusbacillen. Liess er jedoch das Desinfectionsmittel nicht 10 sondern 30 Minuten einwirken, dann konnte er absolut sichere Abtödtung der Keime nachweisen. Verf. sucht jetzt nach einem Präparat, dessen Gehalt an Chlor nicht leicht verändert wird.

Zur Gewinnung von keimfreiem Trinkwasser durch Zusatz

1) Hyg. Rundsch. 1901, 1085.

von Chlor und Brom; von Franz Ballner[1]). Verf. hat die Verfahren von Traube und Lode (Anwendung von Chlorkalk) und von Schumburg (Anwendung von Brom) nachgeprüft und beide Verfahren als geeignet zur Sterilisation von Trinkwasser gefunden. Er zieht das Chlorkalkverfahren vor wegen der leichteren Beschaffung und Verpackung des Chlorkalks.

Zur Keimfreimachung von Wasser zur Truppenversorgung im Felde empfehlen Louis C. Parkes und Samuel Rideal[2]) einen Zusatz von etwa 1 g saurem Natriumsulfat auf 1 Liter Wasser. Das Salz wird in Form von Tabletten im Gewichte von 0,8 g verwendet.

Beschaffenheit des Wassers aus Stauweihern (Thalsperren); von C. Borchardt[3]).

Bericht über die Wasserversorgung in und um Tientsin; von Morgenroth und Weigt[4]).

Kesselspeisewasser. Zerstörende Einwirkungen auf Dampfkessel sind von solchen Wässern zu erwarten, die Salze enthalten, aus denen beim Ueberhitzen des Abdampfrückstandes saure Dämpfe entwickelt werden. Von diesen kommen besonders in Betracht die Chloride und Nitrate des Calciums und Magnesiums. Zur Feststellung, ob ein gegebenes Wasser voraussichtlich Dämpfe abgeben wird, welche zerstörend auf die Kesselwandungen einwirken können, verfährt B. Fischer[5]) wie folgt: Ein Liter des Wassers wird in einer Platinschaale auf 60—80 cc eingedampft. Diesen Flüssigkeitsrest führt man in ein Fractionskölbchen von etwa 250 cc Fassungsraum über. Der Kolben hat ein Luftzuführungsrohr, das bis dicht über den Flüssigkeitsspiegel führt, und welches gestattet, einen durch Kalilauge gewaschenen Luftstrom eintreten zu lassen. Man destillirt nun unter Vorlage eines Kühlers das Wasser bis auf etwa 10 cc ab, legt alsdann eine Péligot-Röhre vor, die mit 20 cc n/2-Kalilauge gefüllt ist, destillirt bis zur Trockne und erhitzt den Verdampfungsrückstand bis zur Zersetzung der Salze. Bei Anwesenheit zersetzbarer Nitrate treten die charakteristischen braunen Stickstoffoxyde auf, die durch Durchsaugen eines Luftstromes noch deutlicher werden und durch den Luftstrom in die vorgelegte Kalilauge übergeführt werden. Nach Beendigung der Zersetzung lässt man noch etwa 10 Minuten Luft durch den Apparat streichen. Alsdann löst man die Verbindungen und titrirt den Ueberschuss von Kalilauge unter Benutzung von Methylorange als Indicator mittelst n/2-Säure zurück. Wählt man Schwefelsäure zum Zurücktitriren, so ist man in der Lage, alsdann noch in aliquoten Theilen der titrirten Flüssigkeit das Chlor und die Salpetersäure gesondert zu bestimmen.

Kesselspeisewasser, welches aus einer Steinkohlengrube stammte,

---

1) Wien. med. Wchschr. 1901, 1458, 1511, 1545; Ztschr. f. Unters. d. Nahr.- u. Genussm. 1902, 520.
2) Lancet. 1901. 3) Journ. f. Gasbel. u. Wasservers. 1901, 9; Ztschr. f. Unter. d. Nahr.- u. Genussm. 1901, 844.
4) Hyg. Rundschau 1901, 773; Apoth.-Ztg. 1901, 607.
5) Jahresber. d. städt. Unters.-Amts Breslau 1900.

zeigte nach Untersuchungen von A. Katz[1]) saure Reaction, welche auf freie Schwefelsäure, bezw. auf schwefelsaures Eisenoxydul zurückzuführen war. Letzteres entsteht aus dem in den Braunkohlen vorhandenem Pyrit durch Einwirkung von Sauerstoff und Feuchtigkeit. Beim Gebrauch dieses Wassers wurden die Kessel namentlich an den Nietstellen angegriffen.

Der Einfluss von Temperatur und Concentration auf die Salze im Kesselspeisewasser; von Cecil H. Cribb[2]).

Ein ideales Wasserreinigungsmittel für Kesselspeisewasser ist nach Bronn[3]) das bei der Aufschliessung von Bauxit mittelst Schwerspat entstehende Baryumaluminat. Setzt man eine verdünnte Baryumaluminatlösung zum gewöhnlichen Kesselspeisewasser, so schlägt dieselbe sämmtliche Bicarbonate, Carbonate und Sulfate, soweit sie im Wasser vorhanden waren, nieder. Dabei wird das Baryum theils als Sulfat, theils als Carbonat gefällt; die Thonerde bildet zum Theil mit dem Calcium unlösliches Calciumaluminat, zum Theil fällt sie aber auch in Form von Flocken aus, die ihrerseits in Folge ihrer grossen Oberfläche die suspendirten Körperchen (organische Verunreinigungen) aus dem Wasser mit niederreissen. Der Niederschlag setzt sich rasch und dicht ab. Auch kommt aus dem Reinigunsmittel, da beide Bestandtheile desselben ausfallen, keine Verunreinigung in die Kessel.

Beiträge zur Wasserreinigung, insbesondere über die Abscheidbarkeit von Kalk und Magnesia; von Karl Schierholz[4]). Verf. hat eingehende Untersuchungen über die Abscheidung von Kalk und Magnesia durch gleichzeitige Anwendung von Soda und Kalk angestellt.

Zur Ableitung von städtischem Abwasser in Seewasser; von A. Schlicht[5]). Verf. hält die Ableitung von Abwasser nach vorhergegangener Klärung in die See für ganz unbedenklich, da bei der grossen Verdünnung und der Selbstreinigung ein ungünstiger Einfluss auf die Beschaffenheit des Seewassers ausgeschlossen erscheint.

Biologische Wasserreinigung. Das Verfahren betrifft die Reinigung der Abwässer durch Sauerstoffzufuhr behufs möglichst vollständiger Nitrification des ursprünglich organischen Stickstoffes Zu diesem Zwecke wird das Filtermaterial, z. B. Bimsstein, mit mineralischen Sauerstoffträgern, z. B. Manganoxyden, versetzt, welche fähig sind, einerseits Sauerstoff leicht abzugeben, andererseits sich durch Luftberührung leicht wieder mit Sauerstoff zu sättigen. Da der Bewässerungszeit eines Filters, die ungefähr 6 Stunden täglich in Anspruch nimmt, eine Ruhe, d. h. eine Durchlüftungszeit von 18 Stunden folgt, so hat das Filtermaterial

1) Dingler's Polyt. Journ. 1901, Heft 7.
2) Analyst 1900, 169; Ztschr. f. Unters. d. Nahr.- u. Genussm. 1901, 280.
3) Pharm. Ztg. 1901, 799. 4) Oesterr. Chem.-Ztg. 1900, 537; Ztschr. f. Unters. d. Nahr.- u. Genussm. 1901, 559. 5) Ztschr. f. öff. Chem. 1901, 77; Zeitschr. f. Unters. d. Nahr.- u. Genussm. 1901, 859.

genügend Zeit, den Sauerstoffverlust zu ersetzen. D. R.-P. 117272. Carl Pieper, Berlin [1]).

Beitrag zur Beurtheilung der Anwendbarkeit des Oxydationsverfahrens für die Reinigung städtischer Abwässer; von Dunbar und G. Zirn [2]).

Der Luftgehalt als Prüfungsmittel für die Reinheit von Abwässern; von W. J. Dibelin und George Thudichum [3]).

Untersuchungen über die Verunreinigung und Selbstreinigung der Flüsse; von O. Spitta [4]).

Mineralwasser.

Was ist „natürliches" und „hygienisch einwandfreies" Mineralwasser?; von F. Evers [5]).

Echtes, „natürliches" Tafelwasser; von F. Evers [6]). Verf. bespricht die Bedeutung der wichtigsten festen Bestandtheile der Tafelwässer, als welche Eisenoxydul, Chlornatrium und Natriumbicarbonat anzusehen sind.

Mineralwasser betreffende Beschlüsse des Verbandes selbstständiger öffentlicher Chemiker Deutschlands [7]).

Der Gehalt natürlicher Eisenwässer an gelöstem Eisen; von C. Binz [8]). Verf. untersuchte den Inhalt einer grösseren Anzahl von Flaschen, die mit natürlichem Eisenwasser aus drei verschiedenen Quellen gefüllt waren, auf seinen Gehalt an Eisenoxydul, welches als leicht verträglich und verdaulich für die Therapie allein in Betracht kommt. Es ergab sich, dass nur der Inhalt einer einzigen Flasche in einem brauchbaren Zustande war, die übrigen enthielten das Eisen in Oxydform an den Wandungen der Flaschen. Die Verluste an Eisenoxydul schwankten von 15,1 bis 98,8 %, sie betrugen meistens mehr als 53 %. Versuche zeigten, dass der Verlust an Kohlensäure nicht die einzige Ursache für das Ausfallen des Eisens sein kann. Die Beschaffenheit des Korkes oder des Glases, die Wärme beim Füllen und beim Aufbewahren und manches andere mag dabei mitbetheiligt sein. Die Anwesenheit der einen guten Flasche beweist, dass es möglich ist, die Füllung so gut auszuführen, dass sich das Wasser genügend lange hält, denn diese Flasche lag zusammen mit den anderen, die so bedeutende Verluste ihres gelösten Ferrocarbonats aufwiesen. Ein Wasser, dessen Flaschen trübe Wandungen haben, ist für therapeutische Zwecke unbrauchbar, solches Wasser ist daher zurückzuweisen.

Die Ausscheidung des Eisens aus eisenhaltigen Mineralwässern ist nach Ansicht von Adler [9]) zum Theil auf die Thätigkeit niederer pflanzlicher Organismen zurückzuführen. Er empfiehlt des-

---

1) Chem.-Ztg. 1901, 251. 2) Vierteljahresschr. f. ger. Med. u. öff. Sanitätsw. 1900, Suppl.-Heft 90; Ztschr. f. Unters. d. Nahr.- u. Genussm. 1901, 235. 3) Journ. Soc. Chem. Ind. 1900, 497; Zeitschr. f. Unters. d. Nahr.- u. Genussm. 1901, 236. 4) Centralbl. f. Bact. II, 1901, 75.
5) Pharm.-Ztg. 1901, 194. 6) Ztschr. d. Ges. Kohlens. Ind. 1901, 181; Apoth.-Ztg. 1901, 290. 7) Ztschr. f. öff. Chem. 1901, 443; Ztschr. f. Unters. d. Nahr.- und Genussm. 1902, 526.
8) Dtsch. med. Wchschr. 1901, 212. 9) ebenda No. 26.

halb eine vorsichtige Sterilisation und Aufbewahrung der Flaschen bei möglichst niedriger Temperatur, wodurch eine längere Haltbarkeit erzielt zu werden scheint.

Analysen der Eisenwässer von Tsagesi (Thessalien) theilte A. R. Dambergis mit[1]).

Vorbereitende Arbeiten an der Quelle selbst zum Nachweis der in den Mineralwässern in sehr geringen Mengen enthaltenen Metalle; von F. Garrigou[2]). Werden nur 1 bis 2 Liter Mineralwasser in gewöhnlicher Weise untersucht, so bleibt eine Anzahl von Metallen, die in dem Wasser nur in Spuren enthalten sind, unentdeckt. Arbeitet man indessen mit 10 bis 20 Liter des betreffenden Wassers und benutzt man zum Nachweis der Metalle die feinsten Methoden, z. B. die Spektroskopie, so kann man leicht zahlreiche Metalle nachweisen, die bei der gewöhnlichen Analyse nicht aufgefunden werden. Zum Zweck der quantitativen Bestimmung der in den Quellen nur in Spuren vorhandenen Metalle hatte Verfasser früher grosse Mengen des betreffenden Wassers an der Quelle selbst eingedampft, während er jetzt die Metalle durch Barythydrat an der Quelle fällt. Das Wasser wird an der Quelle unter Vermeidung von Metallleitungen in gläsernen Ballons oder Holzbottichen gesammelt, fein pulverisirtes Barythydrat zugesetzt, kräftig umgerührt und das Ganze der Ruhe überlassen. Sobald die Flüssigkeit klar geworden ist, wird sie decantirt, der Niederschlag gesammelt, die decantirte Flüssigkeit darauf mit einem geringen Ueberschuss von reiner H_2SO_4 versetzt, der Baryumsulfatniederschlag gleichfalls abgetrennt und ausgewaschen. In den beiden Baryumniederschlägen sind alle oder doch fast alle Metalle des Mineralwassers enthalten. Sie werden in üblicher Weise getrennt. — Verf. wird später klarlegen, dass diese Art der Abscheidung ebenfalls die verschiedenen organischen Substanzen der Mineralwässer (saurer oder alkaloïdartiger Natur) zu trennen und eine colloïdale Substanz nachzuweisen gestattet.

Einige Bemerkungen über die Analyse von Trink- und Mineralwasser; von N. A. Orlow[3]). Der Verf. macht einige Vorschläge für die Wasseruntersuchung, welche aber nicht von wesentlicher Bedeutung sind und teilt einige Analysen der Mineral- und Trinkwässer des Kurortes Staraja-Russa mit.

Methode zur Bestimmung der Sulfide, Sulfhydrate, Polysulfide und Hyposulfite, welche nebeneinander insbesondere in schwefelhaltigen Mineralwässern vorkommen können; von Armand Gautier[4]). Eine Lösung von Alkalimonosulfid giebt, aus einem luftleeren Kolben bei 25—30° destillirt, keine Spur von Schwefelwasserstoff ab, lässt man jedoch Kohlensäure eintreten, so wird unter Bildung von Alcalicarbonat der Schwefelwasserstoff ausgetrieben. Freier Schwefelwasserstoff entweicht schon bei der De-

1) Pharm. Post 1901, 249. 2) Compt. rend. 131, 897.
3) Farmaz. Journ. 1901, 2 u. 26; Ztschr. f. Unters. d. Nahr.- u. Genussm. 1902, 133. 4) Compt. rend. 1901, 518; Ztschr. f. Unters. d. Nahr.- u. Genussm. 1901, 854.

stillation ohne Kohlensäure. Sind Polysulfide vorhanden, so wird nur soviel Schwefelwasserstoff durch Kohlensäure frei gemacht, als dem Monosulfid entspricht, der überschüssige Schwefel wird ausgefällt. Hyposulfite werden nach der Behandlung mit Kohlensäure und Jod titrirt und der ausgefällte Schwefel der Polysulfide nach dem Abfiltriren zu Schwefelsäure oxydirt und als Baryumsulfat bestimmt.

Anwesenheit von organischem Jod in jodhaltigen Wässern; von D. Vitali [1]). Die Menge des organisch gebundenen Jods in einem jodsalzhaltigen Mineralwasser ermittelte Verf. zu 0,000867 g in 1 Liter.

Luft.

Schnelles Verfahren zur Bestimmung der Kohlensäure in verschiedenen Gasen; von Léo Vignon und Louis Meunier [2]). Der bei dem nachstehend beschriebenen Verfahren benutzte Apparat besteht aus einer doppelt tubulirten Woulf'schen Flasche. Beide Tubulaturen tragen einen Hahn; der eine ist mit einer Bürette verbunden, der andere mündet in ein rechtwinklig gebogenes Glasrohr aus. Gebraucht wird bei der Bestimmung: 1. eine 5%ige alkoholische Phenolphthaleïnlösung, 2. gesättigtes und titrirtes Kalkwasser, bei 15° 1,8 g $Ca(OH)_2$ im Liter enthaltend, 3. 93%iger Alkohol, der unmittelbar vor dem Gebrauch ausgekocht werden muss. — Man giebt in die Flasche zunächst 40 cc Alkohol, die 10 Tropfen der Phenolphthaleïnlösung enthalten und füllt die Flasche darauf mit dem betreffenden Gas. Nachdem dieses die Temperatur des Raumes angenommen hat, bringt man es unter Atmosphärendruck, indem man den Hahn, welcher das rechtwinklig gebogene Glasrohr trägt, schnell öffnet und wieder schliesst. Man notirt die Temperatur (T) und den Druck (H). Man lässt jetzt Kalkwasser aus der Bürette in die Flasche tropfen, bis eine bleibende Rosafärbung auftritt. Nach jedem Zusatz von Kalkwasser wird die Bürette mit einem Stopfen geschlossen und der ganze Apparat kräftig geschüttelt. Beim Beginn des Versuches tritt die Entfärbung sehr rasch ein, später jedoch langsamer, sodass die Ausführung der Bestimmung 20 bis 25 Minuten wenigstens erfordert. Enthält das zu untersuchende Gas ausser Kohlensäure noch Ammoniak oder H_2S, so muss es vorher durch eine schwache Bleiacetatlösung geleitet werden. Um das Kalkwasser ohne Gasverlust in die Flasche einfliessen lassen zu können, genügt es, den Apparat durch kaltes Wasser zu kühlen. Wenn n die Anzahl der bei der Bestimmung verbrauchten Cubiccentimeter Kalkwasser und V das Fassungsvermögen der Flasche bedeutet, so enthält 1 Liter des untersuchten Gases bei 0° und 760 mm Druck

$$\frac{19,8 \times n\,(1 + 0,00367\,T)\,760}{VH \times 36352,5}$$

1) Chem.-Ztg. 1900, Rep. 261. 2) Compt. rendus 130, 513—15.

Liter CO_2. — Diese Methode lässt sich wegen ihrer leichten Ausführbarkeit mit Vortheil dazu benutzen, um z. B. von Viertelstunde zu Viertelstunde die Luft bewohnter Räume auf ihren Kohlensäuregehalt hin zu untersuchen. Die Luftentnahme erfolgt sehr einfach dadurch, dass man die vorher mit Wasser gefüllte Flasche in dem betreffenden Raume entleert. Man giesst sodann durch die Bürette 20 cc Alkohol, die 10 Tropfen Phenolphthaleïnlösung enthalten, in die Flasche, spült die Bürette mit 20 cc Alkohol und etwas Wasser nach und verfährt dann, wie oben angegeben.

Gebrauchsgegenstände.

Zur schnellen Bestimmung der Fettsäuren in Seifen bedient sich A. Baud[1]) des von Schmidt und Bondzynsky für die Fettbestimmung in der Milch vorgeschlagenen Verfahrens. 10 cc der wässerigen Seifenlösung 50 : 1000 bringt man in den graduirten Apparat, setzt 10 cc concentrirte Salzsäure hinzu und erwärmt die Mischung zur Zersetzung der Seife. Nach dem Erkalten werden 30—35 cc Aether hinzugefügt, das Gemisch durchgeschüttelt und, nachdem sich die ätherische Lösung der Fettsäueen scharf abgeschieden hat, ein aliquoter Theil dieser Lösung verdunstet. Der Rückstand wird getrocknet und gewogen.

Die Bestimmung des freien Alkalis in Seifen erfolgt nach Divine[2]) auf folgende Weise. 2 g Seife werden in einem 300 cc Rundkolben in 50 cc Alkohol gelöst und ein Ueberschuss von $^1/_{10}$-Normal-Stearinsäure zugesetzt. Der Kolben wird mit Stopfen und langem Glasrohr als Rückflusskühler geschlossen und auf dem Wasserbade $^1/_2$ Stunde erhitzt, bis die Lösung klar ist. Dann wird mit alkoholischer $^1/_{10}$-Normal-Natronlauge der Stearinsäureüberschuss zurücktitrirt. Die Differenz entspricht dem freien Alkali. In einer zweiten Probe wird das vorhandene Carbonat mit 10%iger Baryumchloridlösung ausgefällt und dann in gleicher Weise das Aetzalkali bestimmt. Aus der Differenz des Gesammtalkalis und des Aetzalkalis wird das Carbonat erhalten.

Bestimmung des Glycerins in Fetten und Seifen; von Ferdinand Jean[3]). Verf. benutzt zur Bestimmung der Menge des Glycerins das von Laborde[4]) vorgeschlagene Verfahren, welches darin besteht, dass das Glycerin mit Schwefelsäure verkohlt und aus dem Gewicht der Kohle die Menge des Glycerins berechnet wird. Zur Bestimmung des Glycerins in der Seife werden 10 g derselben in Wasser gelöst, mit einer concentrirten Lösung von Zinksulfat versetzt, die Lösung vom Niederschlag abgesaugt, dieser mit warmem Wasser gewaschen und das gesammte Filtrat nach Zusatz von 10 Tropfen Schwefelsäure im Sandbade auf etwa 2 bis 3 cc eingedampft. Man fügt darauf 5—6 cc concentrirte Schwefel-

1) Annal. chim. anal. appliqu. 1901, 6, S. 88; d. Chem.-Ztg. 1901, Rep. 12. 2) Chem.-Ztg. 1900, Rep. 330.
3) Annal. chim. anal. 1900, 211. 4) vergl. dies. Ber. 1900.

säure hinzu und erhitzt am Steigerohr bis auf etwa 150° wodurch unter Entweichen von schwefliger Säure Verkohlung eintritt. Im übrigen wird nach der von Laborde angegebenen Vorschrift weiter verfahren. Zur Bestimmung des Glycerins in Oelen, Talg oder anderen Fetten werden 10 g derselben mit alkoholischer Kalilauge verseift, und in der Seife dann wie oben angegeben das Glycerin bestimmt.

Bemerkungen zur Glycerinbestimmung; von J. Lewkowitsch[1]). Nach Untersuchungen des Verfassers ist das von Laborde angegebene, von Jean empfohlene Verfahren der Glycerinbestimmung durchaus ungeeignet. Verf. fand nach der Methode in einem 86%igen Glycerin 58,61—88,39% in einem 80%igen Glycerin 40,60—88,72% und ähnliche unzuverlässige Resultate.

Ueber zwei neue Waschmittel; von Adolf Beythien[2]). Verf. untersuchte zwei neue Waschmittel, welche unter den Namen *Superol* bezw. *Ozonal* angeboten werden. Das erstere bestand aus Natriumsuperoxyd, das zweite aus einer Gallerte von 90% Petroleum mit 10% Seife.

Zur Prüfung und Werthbestimmung von Wachs; von G. Buchner[3]). Zum Nachweis von Stearinsäure benutzt Verf. das von Röttger modificirte Fehling'sche Verfahren in folgender Abänderung: 3 g Wachs werden mit 10 cc 80%igem Alkohol einige Minuten gekocht, sodann wird das Reagensglas unter beständigem Schütteln in kaltes Wasser getaucht, so dass ein dicker Brei entsteht. Nach einer Stunde, um sicher zu sein, dass alle Cerotinsäure ausgeschieden ist, wird filtrirt und das Filtrat mit reichlicher Menge Wasser versetzt. Es lassen sich hierdurch noch bis zu 0,2% Stearinsäure deutlich nachweisen. Noch deutlicher werden die Reactionen, wenn man, statt mit Wasser zu verdünnen, dem Filtrat alkoholische Bleiacetat- oder Chlorcalciumlösung zufügt. Normale Wachse geben nur eine schwache Opalescenz, zeigen auch öfter eine schwache, aber erst nach vielen Stunden (besonders bei weichen afrikanischen Wachsen) erscheinende amorphe Ausscheidung. Wenn ein Wachs nach 1—2 Stunden keine deutliche Ausscheidung von Stearinsäure zeigt, ist es als rein zu erachten. Hierbei ist zu bemerken, dass öfteres kräftiges Schütteln der mit Wasser versetzten alkoholischen Lösung die Ausscheidung der Stearinsäure sehr begünstigt. — Zur Prüfung auf Glyceride verwendet man den Verseifungsrückstand, bringt denselben in eine Porcellanschaale, verdampft auf dem Wasserbade, bis der Alkohol verjagt ist, setzt Wasser zu, filtrirt, engt das Filtrat ein und prüft mit Kaliumbisulfat in bekannter Weise (Acroleïn) auf Glycerin. — Neutralstoffe werden nach der Weinwurm'schen Methode nachgewiesen, welche ausgezeichnete Resultate liefert, wenn man den Alkohol vollständig entfernt. Zum Nachweis von Harzen dient die

---

1) Analyst. 1901, 35.
2) Ztschr. f. Unters. d. Nahr.- u. Genussm. 1901. 1023.
3) Chem.-Ztg. 1901, 21.

Storch'sche Reaction und zum Nachweis von Wollfettwachs die Cholesterinprobe.

Anwendung des Refractometers bei der Analyse des Wachses; von P. Prosio [1]). Zur Unterscheidung des echten Wachses von verfälschtem wendet Verf. das Zeiss'sche Refractometer an. Die Untersuchungen werden bei einer Temperatur von 64° ausgeführt, bei der sowohl weisses, als auch gelbes Wachs geschmolzen ist. Es ergab sich, dass die Werthe bei reinem Wachs zwischen 30 und 32 oder meistens zwischen 30,5 und 31,5 der Zeiss'schen Skala schwanken, während bei Wachs, das mit Stearinsäure oder Paraffin gefälscht ist, das Brechungsvermögen unter 30 sinkt. Auch ein Zusatz von 5 % Stearinsäure ist so erkennbar, Ceresinzusatz aber nur, wenn derselbe nicht unter 15 % beträgt. Bei einer Verfälschung mit Harz oder Karnaubawachs steigt dagegen das Brechungsvermögen über 32.

Zur Bestimmung des Schmelzpunktes von Tafelleim im Gallertzustande von bestimmter Concentration, von Wachs und Fetten benutzt N. Cherchoffsky [1]) ein Becherglas von etwa 250 cc Inhalt, das zu ³/₄ mit einer den Tafelleim nicht angreifenden Flüssigkeit, z. B. mit raffinirtem Petroleum, angefüllt ist. Ein Glasstab liegt quer über dem Glase und dient als Halter für einen Messingdraht, dessen eines Ende um diesen Stab aufgerollt ist, dessen anderes Ende in eine Spitze ausläuft und derart rechtwinkelig umgebogen ist, dass dieser Theil des Drahtes sich etwa in halber Höhe des Petroleumbades befindet. Ein in ¹/₁₀ Grade getheiltes Thermometer wird in dem Becherglase so befestigt, dass seine Quecksilberkugel der Messingdrahtspitze gegenüber steht. Die ganze Vorrichtung steht auf einem Sandbade, das durch einen Bunsenbrenner erhitzt wird. Zur Untersuchung bereitet man gewöhnlich eine Gallerte aus 50 g Leim und 50 g Wasser und schneidet aus der kalten Gallerte kleine Würfel von 5 mm Seitenlänge heraus, die man an den Messingdraht aneinanderreiht, ohne dass sie sich berühren. Der Draht soll durch die Mitte der Würfel gehen. Man senkt den Draht in das Petroleumbad und erhitzt gelinde. Als Schmelztemperatur verzeichnet man die Temperatur, bei der die geschmolzenen Würfel ihre geometrische Form verlieren und in das Petroleum fallen. Man kann auch zur grösseren Genauigkeit das Becherglas mit dem Petroleum in ein grösseres Becherglas bringen, das Wasser enthält, wobei Korkstückchen am Boden des Glases das innere Becherglas von dem äusseren trennen. — Bei Wachs und Fetten ersetzt man das Petroleum durch Wasser.

Zur Bestimmung der Viscosität des Leimes sind nach neueren Untersuchungen von Julius Fels [3]) fünfzehnprocentige Lösungen bei einer Temperatur von 35° zu verwenden. Zur Herstellung der Lösungen lässt man den Leim 1—2 Tage in kaltem Wasser quellen und schmilzt im Wasserbade. Die Lösung muss vor der Bestimmung 30 Minuten lang in siedendes Wasser gestellt und dann auf 35° abgekühlt werden.

1) Staz. speriment. agrar. ital. 1901, 122; durch Chem.-Ztg. 1901, Rep. 221.
2) Chem.-Ztg. 1901, 413. 3) Chem.-Ztg. 1901, 23.

Bestimmung des löslichen Bleies in Resinat-Siccativen. Wie M. Weger[1]) hervorgehoben hat, ist das Wesentliche zur Beurtheilung eines Siccativs nicht der absolute Metallgehalt, sondern vielmehr nur der an Harz- bezw. Leiölsäuren gebundene und bei etwa 120° C. in Leinöl lösliche Metallgehalt. Am meisten wird harzsaures Bleimangan verwendet, das unter den verschiedensten Phantasienamen im Handel vorkommt. Eine directe Bestimmung des löslichen Bleies kann man nach Rud. Hefelmann[1]) folgendermaassen ausführen. Man löst 12—15 g Resinat im Becherglase in Chloroform, rührt gut um, lässt absitzen, filtrirt in einen 250 cc-Messkolben und füllt mit Chloroform bis zur Marke auf. 50 cc des Filtrats versetzt man im Erlenmeyerkolben mit überschüssiger gesättigter Lösung von Schwefelwasserstoff in absolutem Alkohol, wodurch sich alles lösliche Blei als Sulfid abscheidet. Nach dem Absetzen filtrirt man ab, wäscht zuerst mit einem Gemisch gleicher Raumtheile von Chloroform und Alkohol, zuletzt mit reinem Alkohol aus, führt das Bleisulfid in Sulfat über und bringt zur Wägung. — Im Filtrat von Bleisulfid lässt sich Mangan durch alkoholisches Schwefelammonium nicht einmal in Spuren fällen. Man bestimmt es in dem veraschten Trockenrückstand der Chloroformlösung. Durch alkoholische Schwefelwasserstofflösung lässt sich das verseifte Blei auch in der filtrirten Chloroformlösung von Firnissen schnell bestimmen und glatt von etwa vorhandenem Mangan trennen.

Untersuchungen über desinficirende Wandanstriche; von Rapp[2]).

Zur Bestimmung der Leuchtkraft des Petroleums benutzten F. Schaffer und J. Schütz[3]) das Photometer von Bunsen. Für gewöhnliche Petroleumsorten wählten sie eine Flammengrösse von 10, für Sicherheitsöle eine solche von 14 Normalkerzen. Der Quotient aus der Zahl der Normalkerzen (k) und der Menge des in einer Stunde verbrauchten Petroleums in Grammen (st) 100 $\left(\frac{k}{st} \times 100\right)$ ergiebt die auf 100 g Oelverbrauch pro Stunde berechnete Kerzenzahl. Die Untersuchung von 5 Petroleumsorten ergab folgendes:

(Tabelle siehe folgende Seite.)

Die gewöhnlichen Petroleumsorten zeigen demnach nur geringe Abweichungen in der Leuchtkraft, von den Sicherheitsölen unterscheiden sie sich um 5—6 N.-K.

Qualitativer Nachweis geringer Mengen Mineralöl in Harzöl; von Holde[4]). Verf. giebt eine einfache Methode an, nach welcher man Mineralöle, mit Ausnahme von Petroleum, bis zu 1% in Harzölen erkennen kann: 10 cc Oel werden in 90 cc 96%igem Alkohol im Schüttelcylinder bei Zimmerwärme gelöst, eventuell unter kräftigem Umschütteln. Es können nun zwei Fälle eintreten. Bleiben beträchtliche Mengen Oel ungelöst, so ist der Ver-

1) Ztschr. f. öff. Chem. 1901, 202. 2) Apoth. Ztg. 1901, 772.
3) Schweiz. Wochschr. f. Chem. u. Pharm. 1901, S. 162.
4) Bayr. Ind. u. Gewerbeblatt 1901, 262; Pharm. Centralh. 1901, 765.

	A.	B.	C.	D.	E.
	amerikanisches Petroleum			Sicherheitsöl.	
Spec. Gew. bei 15° .	0,800	0,800	0,800	0,790	0,790
Abeltest	24,5° C.	24,5° C.	23,5° C.	47,0°	45,0° C.
Fractionirte Destillation:					
a) unter 150° . .	18 %	17, %	18 %	1 %	4 %
b) 150—270° . .	43 "	45 "	47 "	88 "	85 "
c) über 270° . .	39 "	38 "	35 "	11 "	11 "
Flammengrösse in N.-K.	10 N.-K.	10 N.-K.	10 N.-K.	14 N.-K.	14 N.-K.
Oelverbrauch pro Stunde	41,5 g	40,9 g	40,7 g	46,4 g	47,4 g
Leuchtkraft auf 100 g Oel pro Stunde . .	25,1 N.-K.	24,4 N.-K.	24,5 N.-K.	30,2 N.-K.	29,5 N.-K.

dacht auf Anwesenheit grösserer Mengen Mineralöle begründet, und die Untersuchung gestaltet sich einfach. Das Oel lässt man absitzen, wozu häufig mehrere Stunden nöthig sind, spült dasselbe, sobald es sich abgeschieden und man die Flüssigkeit vorsichtig abgegossen hat, mit geringer Menge 96 %igem Alkohol ab und stellt den Brechungsindex bei Zimmertemperatur (15 bis 20° C.) fest. Derselbe beträgt weniger als 1,5330. — Im anderen Falle, wo es sich nur um geringe Mengen handelt, ist das Mineralöl in Lösung gegangen. Die alkoholische Lösung wird mit kleinen Mengen Wasser soweit versetzt, bis eine starke milchige Trübung eintritt. Es scheiden sich Oeltropfen, eventuell erst nach längerem Stehen, ab. Dieselben werden vorsichtig abgegossen, der am Oel noch haften gebliebene Rest alkoholischer Lösung wird mit 96 %igem Alkohol abgespült, und der Oelrest in 20 cc 96 %igem Alkohol bei Zimmertemperatur gelöst. Aus dieser Lösung werden wieder Oeltropfen durch Wasserzusatz abgeschieden und dieselben noch einmal wie oben beschrieben (Abspülen und Lösen in Alkohol!) behandelt. Der Alkohol wird zum Schluss verdunstet und der Brechungsindex des Oeles bestimmt. Liegt derselbe unter 1,5330, so ist Mineralöl zugegen gewesen.

Zur Analyse des Torfes sind nach H. Bornträger[1]) folgende Bestimmungen auszuführen: 1. Wasserbestimmung. Der Torf wird zerkleinert und bei 100° bis zum constanten Gewicht getrocknet. 10–40 %. 2. Erdwachs. Man extrahirt die getrocknete Substanz im Extractionskölbchen mit wasserfreiem Aether. 0,5—1 %. 3. Stickstoff. Man behandelt 2 g nach Kjeldahl. 0,5—2,5 %. 4. Humussäure und Faser. Man kocht etwa 1—2 g Torf, je nachdem, ob schwarzer oder heller vorliegt, mit etwa 5 g Soda und 200 cc Wasser eine Stunde lang tüchtig aus, wiederholt dies dreimal, filtrirt durch ein gewogenes Filter und trocknet dasselbe nach dem Auswaschen bei 105°, man erhält so die Rohfaser. Die braune Lauge, welche die Humussäure als Natriumsalz enthält, wird mit Salzsäure angesäuert, zur Entwickelung der Kohlensäure

1) Ztschr. f anal. Chem. 1900, 694.

stark gekocht, und dann die Humussäure auf gewogenem Filter gesammelt. Faser bei lufttrockenem Torfe 30—75 %; Humussäure 5—50 %. 5. Asche. Man verascht etwa 1 g des Torfes in offener Platinschaale unter Zuhülfenahme von Ammoniumnitrat. Asche 2—10 %; sie besteht aus Sand, Erde, Gips, sowie Kalk, Eisenoxyd und Alkalien.

Eine neue Reaction auf Holzstoff; von Friedländer[1]) Verf. fand, dass rauchende Bromwasserstoffsäure Holzschliffpapier intensiv grün färbt, selbst ein geringer Procentgehalt an Holzschliff kann auf diese Weise im Papier nachgewiesen werden. Der bekannten Phloroglucinreaction steht die Bromwasserstoffreaction nicht nach.

Der Bleizusatz bei Herstellung von Zinngefässen sollte nach Riche[2]) wegen der damit verbundenen Gefahren völlig unterdrückt und dafür ein Zusatz von 2 bis 5 % Antimon angewendet werden, das einen ungefährlichen Ersatz bietet (wie es ja auch schon beim sog. Kaiser-Zinn geschieht). Zink kann im Haushalte verwendet werden, wo es sich nicht um saure oder stark alkalische Flüssigkeiten handelt; Nickel ist nicht gefährlicher wie Eisen, seine Anwendung wird aber durch den Preis und die Grünfärbung durch Säuren eingeschränkt. Aluminium wird um so besser verwerthbar, je reiner es dargestellt wird. Die Emaille, welche zur Bekleidung von Eisengefässen verwendet wird, sollte absolut bleifrei sein.

Emaillirte Kochgeschirre und Kinderkochgeschirre. Wiederholt hatte Rud. Hefelmann[3]) graugrün gefärbte emaillirte Kochgeschirre zu untersuchen, weil dieselben wegen Bleiabgabe an 4 %ige Essigsäure beanstandet worden waren, ohne dass eine quantitative Bleibestimmung stattgefunden hatte. Zum Grünlichfärben wird das Email unter Verwendung von Zinnoxyd und einer Spur Nickeloxyd dargestellt. Kocht man diese Geschirre mit 4 %iger Essigsäure unter Zusatz des verdampfenden Wassers ½ Stunde lang aus, so entsteht auf Zusatz von Schwefelwasserstoffwasser entweder nur eine lichtbraune oder orangegelbe Färbung. Zur Isolirung des gesuchten Bleis digerirt man den Trockenrückstand der eingedampften Flüssigkeit mit Salpetersäure und raucht zweimal mit concentrirter Salpetersäure ab, um etwa vorhandenes zinnsaures Blei zu zersetzen und die Kieselsäure abzuscheiden. Den trockenen Rückstand zieht man mit Wasser aus und entzinnt den unlöslichen Theil mit neutralem Ammoniumsulfid. Es hinterbleibt rein weissgefärbte Kieselsäure. Das erste Filtrat von Kieselsäure und Zinnoxyd bringt man zur Trockne, nimmt den Rückstand mit sehr verdünnter Salzsäure auf und fällt mit Schwefelwasserstoff. Man erhält meist einen orangefarbenen Niederschlag, der im wesentlichen aus Zinnsulfid besteht. Diesen Niederschlag entzinnt man durch Digeriren mit neutralem Ammoniumsulfid, löst den auf dem Filter verbliebenen Niederschlag mit siedender Salpetersäure und

1) Chem.-Ztg. 1900, 303. 2) ebenda, Rep. 269.
3) Ztschr. f. öff. Chem. 1901 201.

raucht die Lösung mit Schwefelsäure ab. Beim Versetzen der Schwefelsäurelösung mit verdünntem Alkohol erhält man einen minimalen, durch Kieselsäure merklich verunreinigten, weissen Niederschlag, den man abfiltrirt, glüht und wägt. Man löst in Salpetersäure, filtrirt, verdampft zur Trockne, nimmt mit Wasser auf und prüft mit Schwefelwasserstoff und mit Kaliumchromat auf Blei. Colorimetrisch wurden in den Kinderkochgeschirren von 5 bis 10 cc Durchmesser bis höchstens 0,1 mg Blei ermittelt, in der Glasur der Kochgeschirre bis höchstens 0,02 % Blei. Die Geschirre wurden freigegeben. — Bemerkenswerth ist, dass das Email an 4 %ige Essigsäure nicht nur Kieselsäure, sondern auch Zinn abgiebt.

VII. Toxikologische Chemie.

Ermittelung des Phosphors in Vergiftungsfällen; von C. Binda [1]). Bekanntlich verhindern einige Flüssigkeiten, wie Aethylalkohol oder Terpentinöl, dass Leuchten des Phosphors im Dunkeln, sodass bei Anwesenheit derselben die Mitscherlichsche Methode nicht anwendbar ist. Verf. findet aber, dass sich auch in solchen Fällen die leuchtenden Dämpfe bemerken lassen, wenn man eine, wenn auch sehr kleine Menge der phosphorhaltigen Flüssigkeit auf einer Glasplatte im Dunkeln schnell verdampft und dieselbe mit einem Glasstabe streicht.

Zum Nachweis von Phosphor bringt P. Muckerji [2]) das Untersuchungsobject in eine Woulff'sche Flasche, versetzt mit verdünnter Schwefelsäure und etwas Zink und beobachtet den aus dem Gasableitungsrohr austretenden Wasserstoff im Dunkeln. Bei Gegenwart von Phosphor bemerkt man ein deutliches Leuchten desselben. Die Reaction tritt nur ein, wenn freier Phosphor zugegen ist, sie wird durch die Anwesenheit oder die Entwicklung von Phosphorwasserstoff nicht beeinträchtigt.

Ist das Blondlot-Dusart'sche Verfahren in gerichtlich-chemischen Fällen verlässlich? von Z. Halasz [3]).

Der toxikologische Nachweis von Bromal und Bromoform lässt sich nach D. Vitali ganz analog einem Verfahren ausführen, welches Verf. bereits früher für den Nachweis von Chloral und Chloroform in Vergiftungsfällen angegeben hat. Dasselbe besteht darin, dass die betreffende angesäuerte Substanz in geeigneten Apparaten destillirt, in das Destillat reiner Wasserstoff eingeleitet und die Gegenwart von Chloroform resp. des aus dem Chloral durch Behandlung mit Kalilauge gebildeten Chloroforms an der Flammenfärbung des über einem Messingdrahtnetz aufgefangenen Gases oder an sonst geeigneten Reactionen erkannt wird. In ganz analoger Weise färbt sich die Wasserstoff-Flamme bei Berührung mit einem Messingdrahtnetz bei Gegenwart von Bromoform blau. Ferner kann man

1) Giorn. Farm. Trieste 1901, S. 225; durch Chem.-Ztg. 1901, Rep. 354.
2) Ztschr. f. anorg. Chem. 1901, 549.
3) Ztschr. f. anorg. Chem. 1900, 438; Ztschr. f. Unters. d. Nahr- u. Genussm. 1901, 838. 4) Boll. Chim. Farm. 1901, 173; Chem. Centralbl.

das dabei entstehende Verbrennungsproduct in Ammoniakwasser leiten, das nach einiger Zeit sich dunkelblau färbt und nach Zusatz von Salpetersäure und Silbernitrat sich infolge Bildung von AgBr trübt. Leitet man den Wasserstoff, anstatt ihn zu verbrennen, durch ein Gemisch von festem Aetzkali und Thymol, so färbt sich dieses, besonders bei gelindem Erwärmen, violett. Lässt manden Bromoformdämpfe enthaltenden Wasserstoffstrom durch eine alkoholische Kalilauge, die ein wenig Anilin enthält, streichen und erhitzt, so entwickelt sich der charakteristische Geruch von Isobenzonitril. Bei Gegenwart von sehr geringen Mengen Bromoform lässt sich dasselbe auch in der Weise erkennen, dass man über die Wasserstoffflamme entweder ein Becherglas hält, dessen Wände mit etwas Ammoniak angefeuchtet sind, oder auch nur einen in gleicher Weise behandelten Objectträger, um unter dem Mikroskop die charakteristischen dentritischen Formen von Bromammonium zu beobachten. Diese Reaction empfiehlt sich auch zum Nachweis von Chloroform mittelst Chlorammonium. Schliesslich kann man auch den Wasserstoffstrom durch eine alkoholische Kalilauge leiten, diese Lösung einige Zeit kochen und zur Trockne verdampfen. Der in wenig concentrirter Schwefelsäure gelöste Rückstand färbt sich nach Zusatz geringer Mengen Kupfersulfat schwarzviolett, infolge Bildung von wasserfreiem $CuBr_2$. Diese Färbung schwindet auf Zusatz von Wasser, um beim Erwärmen wieder aufzutreten. Fügt man zu dem mit Essigsäure neutralisirten Rückstand etwas Harnsäure und etwas bromsaures Kalium und verdampft zur Trockne, so beobachtet man, besonders auf Zusatz von etwas Ammoniak eine lebhafte Rothfärbung, die auf Zusatz von Kalilauge in Violett übergeht (Murexidreaction). — Zur quantitativen Bestimmung von Bromoform und Bromal empfiehlt es sich, die betreffende Substanz durch mindestens zweistündiges gelindes Erhitzen mit alkoholicher Kalilauge am Rückflusskühler zu zersetzen, nach Verjagen des Alkohols und Neutralisiren der Flüssigkeit das entstandene Alkalibromid volumetrisch oder gewichtsanalytisch mittelst $AgNO_3$ zu ermitteln und daraus die Menge des Bromoforms oder Bromals zu berechnen.

Vertheilung des Chloralhydrats und Acetons im Organismus. Auf Grund umfangreicher experimenteller Studien glaubt C. Archangelsky[1]) bestimmte Anhaltspunkte für die Annahme eines specifischen Bindungsvermögens des Centralnervensystems für die genannten beiden Körper gewonnen zu haben, wenn seine Untersuchungen auch nicht ausreichend sind, um einen vollständigen Einblick in die Vertheilungsgesetze von Chloralhydrat und Aceton in den verschiedenen Stadien ihrer Wirkung zu gestatten. Beim Aceton zeigte es sich, dass das Gehirn mehr von dem Narkoticum enthält, als Blut und Leber, und das Gift auch während seiner Ausscheidung aus dem Blute länger festhält. Das Chloralhydrat dringt zwar nur langsam aus dem Blut in das Centralnerven-

1) Ztschr. f. physiol. Chem. Bd. 46, Heft 5 u. 6; d. Pharm. Ztg. 1901, 889.

system ein, wird aber gleichfalls stärker in demselben festgehalten und häuft sich daselbst in grösserer Concentration an, als in der Leber. — *Zur Bestimmung des Chloralhydrats im Blut und in anderen Geweben* bedient sich C. Archangelssky des folgenden Verfahrens: Die Organe wurden mit etwa dem gleichen Gewichte 20 %iger Phosphorsäure 12—20 Stunden destillirt, bis im letzten Destillate nach Zusatz von Natronlauge und Sublimat und Erhitzen der Probe auch nach längerem Stehen keine Trübung mehr entstand. Dieser qualitative Nachweis der letzten Spuren von übergegangenem Chloralhydrat oder Ameisensäure erwies sich als ungemein empfindlich; noch 0,00006 oder $^{6}/_{100}$ mg Chloralhydrat geben bei dieser Behandlung in 5 cc Wasser eine sichtbare Trübung. Das Destillat muss farblos und klar sein; gelb gefärbte oder stärker getrübte Destillate müssen nochmals mit Phosphorsäure destillirt werden. Bei der Bestimmung in Gehirn und Leber ist stets eine solche zweite Destillation mit Zusatz von etwa 10 cc 20 %iger Phosphorsäure und mit guter Kühlung nothwendig. Das Destillat wird nach dem Abfiltriren einer geringen flockigen Trübung, die sich beim Stehen meist bildet, mit 30—50 cc Normal-NaOH zersetzt, indem man auf dem heisssen Wasserbade auf 20—50 cc einengt. Dann wird genau mit Essigsäure neutralisirt, wobei Kohlensäure entweicht, worauf bei der genauen Neutralisation Rücksicht zu nehmen ist. Nach dem Filtriren wird die gleiche Menge gesättigter Sublimatlösung hinzugefügt und 1—2 Stunden stehen gelassen. Da in derart verdünnten Lösungen die Ameisensäure auch nach fünf- bis sechsstündigem Stehen mit Sublimat in der Kälte noch keine Niederschläge entstehen lässt, so können flockige Niederschläge, die sich bei ein bis zweistündigem Stehen schon in der Kälte häufig bilden, ohne Weiteres abfiltrirt werden Der schwere Kalomelniederschlag entsteht erst beim Erwärmen; man lässt 5—6 Stunden auf dem kochenden Wasserbade stehen und einige Stunden lang erkalten. Endlich wird der Kalomelniederschlag gesammelt, ausgewaschen, getrocknet und gewogen. Durch Multiplication mit dem Factor 0,3510 erhält man die gefundene Menge Chloralhydrat.

Umwandlung des Nitrobenzols in Anilin durch ein reducirendes und hydrogenisirendes Ferment des Organismus; von E. Abelous und E. Gérard[1]). In der Mehrzahl der thierischen Organe ist, wie die Verfasser vor einiger Zeit nachgewiesen haben, ein lösliches Ferment enthalten, welches die Nitrate in Nitrite zu reduciren vermag und dessen Reductionsvermögen in einem indifferenten Gas, wie Wasserstoff, bedeutend stärker ist, als in Luft. In der vorliegenden Abhandlung haben die Verfasser den Beweis erbracht, dass dieses Ferment nicht einfach sauerstoffentziehend wirkt, sondern auch den Sauerstoff durch Wasserstoff zu ersetzen, dass es also Nitrokörper in Amine umzuwandeln vermag. Man macerirte zerkleinerte Pferdenieren mit dem gleichen Gewicht destillirten Wassers unter

1) Compt. rendus 130, 420—22.

Zusatz von etwas Chloroform 24 Stunden lang bei 42° in einer Wasserstoffatmosphäre, versetzte darauf zwei Proben des farblosen Filtrats von je 100 cc, von denen die eine Probe vorher auf 100° erhitzt wurde, mit 40 Tropfen Nitrobenzol und 2 cc Chloroform, verdrängte die Luft in den Gefässen durch Wasserstoff und liess beide Kolben 48 Stunden lang bei 42° stehen. Nach Ablauf dieser Zeit wurden beide Proben mit Aether ausgeschüttelt, der Aether verdunstet, und der Rückstand qualitativ auf Anilin geprüft, wobei die vorher nicht auf 100° erhitzte Probe eine deutliche Anilinreaction gab. Die Umwandlung des Nitrobenzols in Anilin ist gerade so, wie die Reduction der Nitrate zu Nitriten, auf eine Diastasewirkung zurückzuführen. Diese Umwandlung verdient insofern eine grössere Beachtung, als sie die Bildung von Thierbasen im Organismus zu erklären vermag.

Beiträge zum Nachweis von Glykosiden und Bitterstoffen bei forensisch chemischen Arbeiten; von Hans Proells[1]). Verf. hat die bis jetzt angewandten Methoden zum Alkaloïdnachweis von Stas-Otto, Hilger-Küster, Dragendorff, Kippenberger und von Senkowski einer vergleichenden Prüfung unterzogen und kommt zu dem Schlusse, dass das Verfahren von Stas in Verbindung mit der Hilger-Küster'schen Abänderung zur Zeit das beste Verfahren zum Nachweis von Alkaloïden darstellt, aber auch noch nicht als ideale Methode gelten kann. Verf. empfiehlt die filtrirte und gereinigte Extractionsflüssigkeit mit Petroläther zu entfetten und möglichst zu entfärben. Anstatt mit Aether ist mit Chloroform auszuschütteln, anstatt mit kohlensaurem Natrium ist direct mit Ammoniak zu versetzen und an Stelle des Amylalkohols ist nach vorheriger Alkalisirung mit Kaliumbicarbonat alkoholisches (10 %) Chloroform zu verwenden.

Nachweis von Alkaloïden. Eine sehr empfindliche Reaction auf Koffeïn ist nach Archetti[2]) folgende: Eine Lösung von Ferricyankalium in Salpetersäure wird mit der zu untersuchenden Flüssigkeit zum Sieden erhitzt und mit wenig Wasser verdünnt. Bei Anwesenheit von Koffeïn oder Harnsäure scheidet sich Berlinerblau ab. Utz[3]) hat diese Reaction auf Alkaloïde angewandt und hat dabei folgende Resultate erhalten: *Apomorphin* färbte bereits in der Kälte scharlachroth, bei schwacher Verdünnung war die Flüssigkeit blutroth, in starker Verdünnung war die Färbung wie diejenige einer Kaliumdichromatlösung. Mit *Atropin* färbte sich das Reagens olivbraun. *Brucin* färbte ähnlich wie Apomorphin zunächst tief roth, beim Verdünnen zeigte die Flüssigkeit die Färbung einer Kaliumdichromatlösung. *Chinin* gab eine grünlichgelb gefärbte Flüssigkeit. Mit *Cocaïn* färbte sich das Reagens grünlichbraun. *Codeïn* färbte grünlichgelb, wie Chinin; dieselbe Färbung trat mit Homatropin ein. *Morphin* färbte das Reagens rothbraun, *Pilocarpin* ähnlich, jedoch mit einem mehr grünlichen Ton. Auch

---

1) Apoth. Ztg. 1901, 288. 2) Ztschr. f. anal. Chem. 1901, 415.
3) Apoth. Ztg. 1901, 597.

Santonin färbte rothbraun. Mit *Strychnin* wurde bereits in der Kälte die bekannte Reaction erhalten, beim Erhitzen eine dunkelrothe Färbung, beim Verdünnen die Farbe einer Kaliumdichromatlösung. *Veratrin* veränderte die Farbe des Reagens garnicht. — Ferner machte Verf. folgende Beobachtungen. Das von Archetti empfohlene Reagens muss jederzeit frisch hergestellt werden; verwendet man eine ältere Lösung von Ferricyankalium in Salpetersäure, so erhält man in Folge der durch die Salpetersäure erfolgten Zersetzung des Ferricyankaliums auch mit anderen Alkaloïden als Coffeïn ähnliche Färbungen, welche zu Täuschungen veranlassen können. Aus dem gleichen Grunde darf die angewendete Lösung des Reagens auch nicht zu concentrirt sein; man nimmt soviel Ferricyankalium, dass die Flüssigkeit grünlichgelb (wie Harn) gefärbt erscheint. Die Lösung erfolgt sehr rasch; Anwendung von Wärme ist zu vermeiden. Archetti lässt zum Sieden erhitzen; das genügt nach Versuchen des Verf.'s nur bei concentrirten Lösungen von Coffeïn. Man wird daher gut thun, wenn man die Flüssigkeit einige Minuten im Sieden erhält. Nach dem Verdünnen mit Wasser kann man, namentlich bei stark verdünnten Lösungen von Coffeïn, im Zweifel sein, ob man es wirklich mit einer Coffeïnreaction oder einer ähnlichen zu thun hat. Man lässt deshalb ruhig ca. 1—2 Stunden stehen und findet dann am Boden des Reagensglases den Niederschlag von Berlinerblau. der sich nur bei Anwesenheit von Coffeïn bildet, d. h. abgesehen von Harnsäure, welche dieselbe Reaction giebt.

Ueberchlorsäure war vor längerer Zeit von Fraude *als Reagens auf Alkaloïde* empfohlen worden. Dieselbe sollte mit Aspidospermin eine rothe Farbenreaction geben. Ferner soll sie beim Erhitzen mit Strychnosalkaloïden eine gelbe bis rothe Färbung annehmen. Wie Häussermann und Sigel[1]) festgestellt haben, zeigt reine Ueberchlorsäure diese Reaction nicht. Sie wird in wässriger Lösung durch Reductionsmittel nicht verändert. Reine Ueberchlorsäurelösung kann mit Aspidospermin andauernd erhitzt werden, ohne dass sich eine Farbenerscheinung bemerkbar macht; auch die Strychnosbasen verhielten sich indifferent. Eine Färbung tritt aber ein, wenn die Ueberchlorsäurelösung in der Wärme mit einigen Tropfen Chlorwasser oder mit anderen Oxydationsmitteln versetzt wird. Fraude hat deshalb wahrscheinlich mit käuflicher Ueberchlorsäure mit einem Gehalt an freiem Chlor oder niedrigeren Chlorsauerstoffverbindungen gearbeitet.

Ueber den Nachweis von Cocaïn; von H. Proells[2]). Verf. hat eine ausserordentlich grosse Anzahl von Reactionen untersucht um ein specifisches Reagens für Cocaïn zu finden, es gelang aber nicht, weder für Cocaïn noch für Ecgonin eine wirklich charakteristische Reaction aufzufinden. Der Nachweis des Cocaïns in toxikologischen Fällen macht noch besondere Schwierigkeiten, da das Cocaïn im Gegensatz zu anderen Alkaloiden schon sehr rasch

1) Ber. d. D. chem. Ges. 1900, 3598. 2) Apoth.-Ztg. 1901, 779.

eine Zersetzung erfährt, sodass es nach 14 Tagen nicht mehr aufgefunden werden kann, während die meisten Alkaloïde noch nach 160—260 Tagen nachgewiesen werden konnten. Das Ecgonin, das Zersetzungsproduct des Cocaïns lässt sich auch deshalb nicht nachweisen, weil dasselbe in keine der bislang angewandten Ausschüttelungsflüssigkeiten, weder aus saurer, noch aus alkalischer noch aus ammoniakalischer Lösung übergeht.

Charakteristische Reaction auf Morphin. Zum Nachweise von Morphin, besonders in toxicologischen Fällen, empfiehlt G. Fleury[1]) folgendes Verfahren: Man bringt eine kleine Menge der zu untersuchenden, reines Morphin enthaltenden Substanz in ein kleines Schälchen, setzt einen Tropfen verdünnter Schwefelsäure (1 : 20) hinzu und verrührt die Mischung mit einem dünnen Glasstabe. Hierauf verreibt man das Gemisch mit sehr wenig Bleisuperoxyd 5 bis 6 Minuten lang, lässt etwa 3 Minuten stehen, neigt dann das Schälchen zur Seite, wobei sich die Flüssigkeit klar von dem gebildeten Niederschlage trennt, und lässt einen Tropfen Ammoniak hinzufallen: es tritt bei Gegenwart von Morphin eine dunkelkastanienbraune Färbung auf, welche auf die Bildung von Protocatechusäure zurückzuführen ist.

Die Zerstörung der organischen Substanz bei forensischen Analysen, besonders bei dem Nachweis von Arsen und Antimon, lässt sich nach G. Denigès[2]) verhältnissmässig schnell und sehr vollständig durch Oxydation mittelst Kaliumpermanganat und Salpetersäure auf folgende Weise bewerkstelligen: 200 g der grob zerkleinerten Substanz werden in einer 2 Liter-Porcellanschaale mit 200 g Salpetersäure (1,39 specifisches Gewicht) und 5 cc 2 %iger Kaliumpermanganatlösung 1/4 bis eine halbe Stunde gekocht, bis die Massen zerfallen sind und die Flüssigkeit ruhig siedet. Man bringt dann Alles in eine kleinere Porcellanschaale (zu 1 l), wäscht mit 100 cc auf 50—60° erhitzter concentrirter Salpetersäure sowie mit 100 cc heissem Wasser die grössere Schaale gut nach und fügt auch diese Waschflüssigkeiten der Hauptmasse hinzu. Darauf wird die Porcellanschaale mit einem passenden, umgestürzten Glastrichter bedeckt und (im Abzug) 2 Stunden lang im ruhigen Kochen erhalten, wobei jedoch Sorge getragen werden muss, dass die Masse nicht etwa verkohlt. Man vermeidet dies, wenn man nicht weiter als bis zu 70—80 cc eindampft. Ist das Eindampfen soweit vorgeschritten, so werden der noch heissen Masse 100 cc reine Schwefelsäure schnell untergerührt, wobei sich von Neuem rothe Dämpfe entwickeln und die Masse sich bräunt. Nach 2 Minuten langem Warten werden dann in die Mitte des Schaaleninhalts 20—25 cc Salpetersäure in einzelnen Dosen von etwa 5 cc in dünnem Strahle eingegossen, worauf 5—6 Minuten lang derart erhitzt wird, dass die Schwefelsäure die oben schwimmenden Fetttheile zerstört. Nun entfernt

1) Répert. de Pharm. 1901, 389. 2) Journ. de Pharm. et Chim. 1901, XIV, No. 6; d. Pharm. Ztg. 1901, 889.

man die Flamme und fügt in Zwischenpausen von 2 Minuten drei Mal je 5 cc Salpetersäure zu, wie vorher angegeben, bedeckt dann das Ganze wieder mit dem Trichter und erhitzt weiter, bis die Schwefelsäure kocht. Ist dies erreicht, so giebt man tropfenweise (1 Tropfen pro Secunde) 50—60 Tropfen concentrirter Salpetersäure zu. Schon nach 10—15 Tropfen erscheint die Flüssigkeit, die zur Vertreibung der Salpetersäure weiter erhitzt wird, rothgelb und wird später rein gelb. Man lässt dann die überschüssige Schwefelsäure abdunsten, so dass im Ganzen etwa 10—15 cc Rückstand bleiben, und giebt während dieses Eindampfens noch in 4 oder 5 Dosen 50—60 Tropfen concentrirter Salpetersäure hinzu. Darauf lässt man erkalten und mischt den nur schwach gelb gefärbten Rückstand mit 100 cc Wasser, wobei sich in Folge der Zersetzung der gebildeten Salpeterschwefelsäure nitrose Gase entwickeln. Um diese zu verjagen, wird nochmals erhitzt, dann erkalten gelassen und schliesslich soviel Wasser zugegeben, dass man eine 10fache Verdünnung der vorher natürlich genau zu messenden sauren Flüssigkeit erhält. Man erhält so eine vollkommen farblose, klare Flüssigkeit, welche sämmtliches Antimon oder Arsen enthält, welches in den organischen Körpern vorhanden gewesen ist.

Zum Nachweis von Arsen empfiehlt E. Dowzard[1]) folgendes Verfahren: In einem Kolben mit nicht zu kurzem Halse giebt man etwas arsenfreies Zink, etwa 30 cc Wasser und 5 cc Salzsäure und etwas Platinchlorid. In dem Halse des Kolbens befestigt man unten einen Bausch reiner Watte, darauf zusammengerolltes mit 25 %iger Bleiacetatlösung getränktes Filtrirpapier, welches man mit einer Scheibe Filtrirpapier, die ebenfalls mit Bleiacetatlösung getränkt ist, bedeckt. Die Oeffnung des Kolbens wird dann mit Filtrirpapier verschlossen, welches mit Quecksilberchloridlösung befeuchtet wird. Ist innerhalb einer halben Stunde keine Gelbfärbung des Quecksilberchloridpapieres eingetreten, so sind die Reagentien arsenfrei und man wiederholt nun den Versuch mit dem auf Arsen zu prüfenden Material. Selbst bei Anwesenheit von nur 0,00005 g Arsen zeigt sich auf dem Quecksilberchloridpapier ein deutlicher gelber Fleck. Das Bleipapier hat den Zweck, etwa auftretenden Schwefelwasserstoff zu absorbiren. Wird bei Gegenwart von viel Schwefelwasserstoff auch die Bleipapierscheibe geschwärzt, so ist eine grössere Rolle von Bleipapier anzuwenden.

Nachweis und chemische Identificirung des Arsens; von A. J. Cownley[2]). Der Verf. hat verschiedene Methoden auf ihre Empfindlichkeit geprüft. Die Methode von Reinsch (Abscheidung des Arsens durch metallisches Kupfer) zeigte eine Empfindlichkeit 1:250000, die von Marsh 1:2000000 und die Gutzeit'sche Probe 1:7000000. Bei letzterer ist der Umstand störend, das Schwefelwasserstoff ähnliche Reactionen wie Arsenwasserstoff giebt.

1) Chem. and Drugg. 1900, No. 1089. 2) Pharm. Journ. 1901, 136; Ztschr. f. Unters. d. Nahr.- u. Genussm. 1901, 834.

Schnelle Methode zur Bestimmung kleiner Arsenmengen; von **A. Atterberg**[1]). Verf. empfiehlt zur Bestimmung des Arsens in Gebrauchsgegenständen, wie Tapeten, Stoffen etc. folgendes Verfahren: Der zu untersuchende Gegenstand wird in einem langhalsigen Kolben mit 50—100 cc rauchender Salzsäure (1,19) und 2 g Ferrosulfat zur Reduction der Arsensäure, bei Broncefarben etc. mit 2—3 g Ferrichlorid zur Lösung des durch das Metall reducirten Arsens langsam erhitzt. Der Kolben ist durch ein zweimal gebogenes Rohr mit einer 50 cc Pipette verbunden, deren Spitze in einen mit Wasser halbgefüllten gekühlten 100 cc-Kolben unter der Wasserfläche mündet. Die entweichenden Säuredämpfe werden in dem Wasser verdichtet, und wenn die Pipette heiss geworden ist, ist so gut wie alles Arsen in den Kolben übergegangen. Das Destillat wird auf 100 cc verdünnt; 3 cc davon werden mit 1 cc Salpetersäure (1,2) in einer Porcellanschaale mit rundem Boden zur Trockne verdampft, der Rückstand mit 0,5 cc einer Lösung von 1 g Natriumhypophosphit in 100 cc Salzsäure (1,12) befeuchtet und wieder eingedampft. Je nach dem Arsengehalt zeigen sich in der Schaale grau bis schwarz gefärbte Ringe. Durch einen vergleichenden Versuch mit 3 cc einer Lösung von 0,2 mg Arsen in 100 cc kann man feststellen, ob die Probe mehr oder weniger als 0,2 mg Arsen enthält. Zur quantitativen Bestimmung soll dann das Destillat soweit verdünnt werden, dass die Reaction die gleiche Tiefe zeigt wie die Vergleichslösung; aus dem Verdünnungsgrad lässt sich dann die Menge des Arsens berechnen.

Gelegentlich einer in England vorgekommenen *Massenvergiftung durch Arsenhaltiges Bier,* wurden von verschiedenen Seiten *Methoden zum Nachweis von Arsen in Bier und Braumaterialien* angegeben. Der Arsengehalt des Bieres wurde auf die Verwendung von Traubenzucker zurückgeführt, welcher mittelst stark arsenhaltiger Schwefelsäure dargestellt war. Zum Nachweis des Arsens schlägt A. C. **Chapman**[2]) folgendes Verfahren vor: 300—500 cc Bier werden mit einigen Tropfen Salzsäure angesäuert, bis zur Vertreibung des Alkohols auf dem Sandbade erhitzt und nach Zusatz von $^1/_5$ des Volumens Salzsäure ein mit verdünnter Salpetersäure, Alkohol und Aether gereinigtes Stückchen Kupferdrahtnetz an einem Kupferdraht in die Flüssigkeit hineingehängt. Bleibt das Drahtnetz nach einstündigem Kochen der Flüssigkeit vollständig blank, so ist Arsen abwesend. Hat sich das Drahtnetz gefärbt, so wird es mit Wasser, Alkohol und Aether abgewaschen, über einer kleinen Flamme vorsichtig getrocknet, zusammengefaltet und in einen einseitig zugeschmolzenen Glasrohr bis zur Rothgluth erhitzt. Bei Gegenwart von Arsen tritt ein Sublimat von Arseniger Säure auf, welche auf mikroskopischem Wege identificirt werden kann. Auf diese Weise soll noch der Nachweis von 1 Th. arseniger Säure in 1 Million Th. Bier gelingen. Von Zucker und dergl. werden 50 g in 200 cc

1) Chem.-Ztg. 1901, 264. 2) Analyst. 1901, 8.

Wasser gelöst, mit 50 cc Salzsäure versetzt und dann wie oben verfahren. Verf. konnte nachweisen, dass in vielen Bier- und Malzproben minimale Spuren von Arsen vorhanden sind; deren Ursprung nicht festgestellt werden konnte. John Ryder und Alfred Greenwood[1]) isoliren das Arsen aus dem Bier ebenfalls mit Hülfe von blankem Kupferblech, lösen dann das Kupfer in Salpetersäure, dampfen mit Schwefelsäure bis zum Auftreten weisser Dämpfe ein und destilliren den Rückstand nach Zusatz von Ferrosulfat und Salzsäure. Aus dem mit Wasser verdünnten Destillat wird das Arsen mit Schwefelwasserstoff gefällt, der Niederschlag mit Wasser, Alkohol und Schwefelkohlenstoff gewaschen, in Ammoniak gelöst, die Lösung zur Trockne verdampft, und der Rückstand bei 100° getrocknet.

W. Thomson und J. P. Shenton[2]) schlagen zum *Nachweis des Arsens in Bier, Braumaterialien und Nahrungsmitteln* folgende Methoden vor: Bier: 50 cc werden über freier Flamme unter Umschütteln aufgekocht, im Sandbade zum Syrup verdampft und nach Zusatz von 5 cc Schwefelsäure durch Erhitzen mit Salpetersäure zerstört. Nach der Zerstörung wird bis zum Auftreten von Schwefelsäuredämpfen erhitzt und der Rückstand im Marsh'schen Apparat geprüft. Malz: 5 g werden mit 25 cc Salpetersäure erhitzt, nach Beendigung der stürmischen Reaction 5 cc Schwefelsäure zugesetzt und dann wie bei Bier angegeben weiter verfahren. Kohle und Coaks: 5 g Kohle oder 2,5 g Coaks werden als sehr feines Pulver eine Stunde lang mit 25 cc Salpetersäure erhitzt, nach Zusatz von 5 cc Schwefelsäure noch eine halbe Stunde weiter erhitzt und nach dem Abkühlen auf 100 cc verdünnt. Das Filtrat wird mit kleinen Mengen Salpetersäure eingedampft, um die organische Substanz zu zerstören und die von Salpetersäure befreite Flüssigkeit schliesslich im Marsh'schen Apparat geprüft.

Brunton, Stevenson, Salomon, Luff, Buckley, Fletscher und Moulton[3]). *Bericht der Commission über Arsenik im Bier an die Central-Vereinigung der Brauer von Manchester.* Um das Vorkommen von Arsenikvergiftung durch Bier für die Zukunft zu verhindern, soll alles Bier nach dem von der Commission vorgeschlagenen Verfahren auf Arsen geprüft werden. Das Verfahren beruht ebenfalls auf der Abscheidung des Arsens durch Kupfer und Identificirung des Arsens in einem engen nicht über 2 Zoll langen Reductionsröhrchen.

Enthalten gewisse Organe des Körpers physiologischerweise Arsen? von C. Hödlmoser[4]). Gautier theilte vor einiger Zeit mit, dass er in gewissen Organen der Thiere und Menschen schon physiologischerweise Arsen gefunden habe. Obgleich dem Verf.

1) Chem. News 1901, 61; Ztschr. f. Unters. d. Nahr.- u. Genussm. 1901, 1179. 2) Journ. Soc. Chem. Industr. 1901, 204; Ztschr. f. Unters. d. Nahr.- u. Genussm. 1901, 836. 3) Analyst. 1901, 13; Ztschr. f. Unters. d. Nahr.- u. Genussm. 1901, 1179.
4) Ztschr. f. physiol. Chem. XXXIII, 1901, S. 327.

von vornherein der Befund Gautier's befremdend erschien, da er vollständig von dem gewönlichen Verhalten der Metallgifte nach ihrer Aufnahme in den Organismus abweicht — für gewöhnlich werden ja Metallgifte nach ihrer Aufnahme in den Organismus in der Leber abgelagert, die sich nach Gautier als arsenfrei erwies —, hat er die Untersuchungen Gautier's dennoch nachgeprüft und eine ganze Reihe menschlicher Schilddrüsen und entsprechende Gewichtsmengen Leber auf Arsen untersucht, konnte jedoch aus beiden Organen auch nicht die leiseste Spur Arsen gewinnen. Er arbeitete theils nach der von Gautier angegebenen Methode, theils nach den Verfahren von E. Ludwig und Zillner, resp. Fresenius und Babo. Dass mit diesen Methoden Arsen nachweisbar ist, beweisen Controllversuche. Es wurde aus 200 g Schilddrüsen, die mit 1 mg Arsen versetzt worden waren, ein sehr deutlicher Arsenspiegel erhalten. Verf. will trotz dieser Ergebnisse noch nicht ein Gautier entgegengesetztes Resultat aussprechen, fordert vielmehr zu anderweitiger Nachprüfung der Angaben Gautier's auf.

Arsenverbleib im menschlichen Organismus. Bei der Einnahme von hohen Arsengaben, die selbst bei weitem die tägliche Höchstgabe überschreiten können, vermochte Stich[1]) Arsen im Harn nicht nachzuweisen, auch der Koth enthielt nur ungefähr ein Drittel der genommenen Tagesgabe, so dass zeitweilig eine nicht unbedeutende Arsenaufspeicherung im Organismus stattfinden muss; und zwar sehr wahrscheinlich in der Leber, den Muskeln, Haaren und in der Haut. Wie Thierversuche ergaben, kann das Arsen auch vergast werden. Bei menschlichen Vergiftungen ist beachtenswerth, dass das in den Foetus gelangte Arsen in denselben Organen deponirt wird, wie bei dem Erwachsenen.

Chemische Zusammensetzung und Beschaffenheit der aus Arsentapeten gebildeten flüchtigen Verbindungen; von P. Biginelli[2]). Verf. hat das aus arsenhaltigen Nährböden durch Penicillium glaucum entwickelte arsenhaltige Gas einer chemischen Untersuchung unterworfen. Während die Versuche, eine direkte Analyse des Gases auszuführen, erfolglos waren, fand Verf., dass dasselbe ohne Veränderung von einer salzsäurehaltigen Sublimatlösung (Sublimat 10, Salzsäure 20, Wasser 80) festgehalten wird, und dass es mit dem Quecksilbersalze eine gut bestimmte, krystallisirbare Verbindung bildet. Die farblosen triklinen Krystalle riechen knoblauchartig und werden durch die Luft schwach gebräunt; sie zersetzen sich beim Erwärmen in einem Glasrohre, entwickeln neben stark nach Knoblauch riechenden Dämpfen Chlorwasserstoff und bilden ein weisses, zum Theil auch schwarzes oder rothes Sublimat. Wird das Zersetzungsproduct mit wenig Wasser behandelt und das Filtrat mit Jod und Natriumcarbonat

---

1) Münch. Med. Wochenschr. 1901, 426. 2) Atti dell' Acad. dei Lincei 1900, S. 200; durch Chem.-Ztg. 1900, Rep. 378.

versetzt, so bildet sich Jodoform. Werden aber die Krystalle in einem trockenen Luftstrome bei 100—110° erwärmt, so sublimiren dieselben zum Theil und werden fast gar nicht verändert. Die Krystalle lösen sich in Wasser schon in der Kälte, besser jedoch unter Zersetzung in der Wärme, bei längerem Kochen entsteht Calomel. Die Ergebnisse der Analyse und die Eigenschaften lassen folgende Formel als wahrscheinlich annehmen:

$$\begin{array}{l} H-As = (C_2H_5)_2 + 2\,HgCl_2 \\ \quad\;\; \| \\ H-As = (C_2H_5)_2 + 2\,HgCl_2. \end{array}$$

Zur Bestimmung von Blei in toxikologischen Fällen empfiehlt G. Meillere[1]) die Electrolyse. Man löst die durch Fällung mit Schwefelwasserstoff erhaltenen Sulfide in verdünnter Salpetersäure, (etwa 20 cc) und electrolysirt bei 60° mit 0,2 Ampère. Als Electrode dient eine gewöhnliche Platinspirale. Zur Zerstörung der organischen Substanzen verfährt Verf. folgendermaassen: Man zerkleinert etwa 200 g der zu untersuchenden Organe, fügt 50 cc Salzsäure hinzu, erhitzt bis zur gleichmässigen Vertheilung bezw. Lösung der Gewebe und dampft dann zu einer pastenartigen Masse ein. Darauf giebt man 50 cc reiner Salpetersäure zu und dampft zur Trockne ein, fügt dann nochmals dieselbe Menge Salpetersäure mit 5 g Ammoniumnitrat hinzu und dampft wieder langsam zur Trockne ab. Schliesslich wird auf offener Flamme erhitzt, bis das Ganze eine schwammige Kohle gebildet hat. Nach dem Erkalten macerirt man die Kohle mit 20 cc reiner Salpetersäure 1/2 Stunde lang, zieht sie dann mit viel kochendem Wasser aus und dampft die so erhaltene Lösung der Aschenbestandtheile der organischen Substanz ein. Den Rückstand bringt man mit 2 g Ammoniumnitrat und 10 cc Wasser in Lösung und leitet Schwefelwasserstoff ein.

Eine acute Zinnvergiftung durch Tragen von mit Zinnsalzen beschwerten Seidenstrümpfen beobachtete Ad. Jolles[2]). Die Strümpfe enthielten viel Zinnchlorid und einen schlecht fixirten Azofarbstoff. Im Harn war das Zinn deutlich nachweisbar.

Ueber die Giftwirkung des Kaliumchlorates berichteten Ferrio und Orlandi[3]), welche die Untersuchung in einem Falle zu führen hatten, in dem drei junge Leute innerhalb drei Tagen nach Genuss von 30 g Seidlitzpulver gestorben waren, bei dessen Herstellung statt des Magnesiumsulfates Kaliumchlorat verwendet worden war. Die Symptome bestanden in Leibschmerz, Erbrechen, erdfarbener Haut, spärlichem Harnlassen und Collaps. Als bedeutsamste Veränderung wurde neben schwacher Blutstauung im Brustfell und Herzbeutel, Herzausdehnung und Vergrösserung der Milz, eine vollständige Auflösung des Blutes und Verwandlung des Blutfarbstoffes in Methämoglobin gefunden. Aus je einem Drittel der Eingeweide der drei Leichen wurden 5,167, 4,969 und 6,002 g Kaliumchlorat extrahirt. Verff. rathen auch eine grössere Vorsicht bei arzneilicher Verwendung desselben an.

---

1) Rép. de Pharm. 1901, No. 5. 2) Münch. med. Wchschr. 1901, 372.
3) Chem.-Ztg. 1901, Rep. 23.

Bei der Blut-Spectralreaction empfiehlt B. Tollens[1]) einen Zusatz von etwas Formaldehyd. Letzterer verändert die beiden Streifen des Oxyhämoglobins nicht im geringsten. Wenn man dann aber mit Schwefelammonium gelinde erwärmt, so erscheint fast genau in der Mitte zwischen den ursprünglichen, allmählich verschwindenden Streifen, ein dritter, fast ebenso schwarzer Streifen, welcher schliesslich allein übrig bleibt und einen viel befriedigerenden Eindruck macht, als der unbestimmte verwaschene Streifen, welchen man mit Blut allein erhält. Schüttelt man die erkaltete Flüssigkeit mit Luft, so verschwindet der dritte Streifen und es erscheinen die beiden Streifen des Oxyhämoglobins wieder. Erwärmt man von neuem, so stellt sich der dritte Streifen wieder ein, während die beiden andern verschwinden u. s. w. Bei Gegenwart von Kohlenoxyd findet diese Einwirkung des Formaldehyds nicht statt.

Untersuchungen über Häminkrystalle; von Leo Wachholz[2]). Verf. hat eine Reihe von Untersuchungen angestellt, um sich zu überzeugen, ob und welche andere, sowohl anorganische als auch organische Säuren mit Blut und Chlor-, Brom- oder Jodsalzen Häminkrystalle zu liefern vermögen, welche von ihnen sich dazu am besten eignen und zweitens, ob beim Austrocknen faulen Blutes stets eine Spontanbildung der Häminkrystalle eintritt. Die Versuche ergaben folgendes: Häminkrystalle lassen sich mittelst aller starken Mineralsäuren und organischen Säuren gewinnen, wenn dieselben zu diesem Zwecke mit Alkohol (90—95 %) vermischt angewandt werden. Zur Häminreaction, die mit einem gewöhnlichen oder mit einer Delle versehenen Objectglas oder im Uhrglas vorgenommen wird, eignet sich am besten eine Mischung von Alkohol (90—95 %) und concentrirter Schwefelsäure (1 : 10000), oder von Alkohol und Milch- bezw. Essigsäure zu gleichen Theilen. Das Erwärmen soll immer vorsichtig vorgenommen werden, damit die Probe nicht plötzlich aufkocht. Die Anwendung einer Alkoholsäuremischung hat vor reiner Säure den Vortheil, dass sie in der Hand eines Ungeübten früher, d. h. bei niedrigerer Temperatur aufkocht als reine Essig- oder Milchsäure, wodurch die Reaction nicht so leicht vernichtet und unmöglich gemacht werden kann. Vielleicht ist aber der Alkohol hier auch deswegen von Vortheil, dass er als Krystallalkohol in die Krystalle aufgenommen wird und dadurch die Krystallisation befördert. In zahlreichen Präparaten aus defibrinirtem Ochsenblut, welches ein Jahr hindurch in einem offenen Gefäss bei Zimmertemperatur gestanden hatte, konnten später sich bildende Häminkrystalle nicht beobachtet werden. Das Hämoglobin eines Blutes, welches überhohen (über 200° C.) Temperaturen ausgesetzt war, wird stark verändert zu einem unbekannten Derivat. Dieses löst sich kalt, schneller beim Erwärmen in concentrirter Salzsäure oder wasserfreier Ameisen-

1) Ber. d. D. chem. Ges. 1901, 1426.
2) Vierteljahrschr. f. ger. Med. 1901, XXI, 297.

säure zu einer braunrothen Flüssigkeit, die auch in stärkerer Concentration ausser vollständiger Lichtabsorption mit Ausnahme von Roth und Gelb, das Absorptionsband des Hämatins in seiner Lösung nicht liefert. Mit Wasser verdünnt, ändert die Lösung nicht ihr Verhalten, durch Zusatz von Kalilauge entsteht in derselben ein Niederschlag. Dieses Derivat löst sich leicht in concentrirter Schwefelsäure zu saurem Hämatoporphyrin, mittelst wasserfreier Ameisensäure und Alkohol bei Zusatz von Kochsalz liefert es keine Häminkrystalle.

Ueber den Werth des alkalischen Hämatoporphyrins für den forensischen Blutnachweis; von Ernst Ziemke[1]. Am leichtesten gestaltet sich der Nachweis des Blutes nach Kratter's Angabe in der Weise, dass man einige etwa stecknadelkopfgrosse Partikelchen des verdächtigen Materials abkratzt, mit einigen Tropfen concentrirter Schwefelsäure zwischen zwei Objectträgern zerdrückt und die dünnen Stellen des Präparates spectroscopirt. Man erhält dann das Spectrum des sauren Hämatoporphyrins. Schwieriger gestaltet sich die Anwendung dieser Methode, wenn das Blut seiner Unterlage fest anhaftet, so dass beim Abkratzen grössere Mengen der Unterlage mit entfernt werden müssen. Hier ist zwar die lösende Kraft der concentrirten Schwefelsäure auf den Blutfarbstoff erhalten, aber neben ihr kommt noch die zerstörende Wirkung der Säure auf die beigemengten fremden Bestandtheile in Betracht. Die dadurch entstehende dunkle Färbung der Schwefelsäure macht die Erkennung des charakteristischen Spectrums unmöglich. Diesen Uebelstand kann man nach des Verf. Versuchen umgehen, indem man alkalisches Hämatoporphyrin darstellt. Das blutverdächtige Material wird in möglichst zerkleinertem Zustande mit concentrirter Schwefelsäure — auf ein handgrosses Stück Leinwand etwa 100 cc — im Becherglase übergossen und 24 Stunden beiseite gestellt. In dieser Zeit ist die Verkohlung sicher vollendet. Nun wird durch Glaswolle filtrirt, bis sich alle Flüssigkeit im Aufnahmegefäss und im Trichter nur der Filterrückstand befindet. Da die Filtration nur langsam vor sich geht, muss man, um kein Material zu verlieren, einige Zeit warten. Das Filtrat wird in das Vielfache von destillirtem Wasser gegossen und mit starker Ammoniakflüssigkeit neutralisirt. Es bildet sich ein brauner flockiger Bodensatz, der sich in kurzer Zeit gut absetzt. Derselbe wird mehrmals mit destillirtem Wasser durch Decantiren gewaschen, filtrirt und an der Luft getrocknet. Nun bringt man ihn möglichst vollständig mit dem Glasspatel in einen Mörser, verreibt ihn innig mit gleichen Theilen absolutem Alkohol und starker Ammoniaklösung und filtrirt. Das Filtrat stellt eine mehr oder weniger dunkelrothe Flüssigkeit dar, die das charakteristische vierstreifige Spectrum des alkalischen Hämatoporphyrins zeigt, dessen Streifen im Violett bei stärkerer Concentration in die absolute Verdunkelung fällt und daher oft nicht

---

1) Vierteljahrsschr. f. ger. Med. 1901, XXII, S. 231.

wahrgenommen wird. Bei genügend starker Concentration — ev. Abdampfen im Wasserbade — lässt sich das Filtrat auch in die sauere Modification überführen, indem es tropfenweise in concentrirte Schwefelsäure gegeben wird. Gewöhnlich ist das so erhaltene Spectrum aber undeutlicher als das des alkalischen Hämatoporphyrins. Es konnte auf diese Weise noch 1 g alten getrockneten Blutes, das in Cyankalium unlöslich war, mit der 10- bis 20fachen Menge Sägespänen, Papierschnitzeln und Erde vermischt, nachgewiesen werden.

Erkennung von Menschenblut auf biologischem Wege; von Uhlenhuth[1]). Verf. hat eine Methode zur Unterscheidung der verschiedenen Blutsorten auf biologischem Wege ausgearbeitet, welche für forensische Untersuchungen zum sicheren Nachweis von Menschenblut und zur Unterscheidung desselben von anderen Blutarten von grösster Bedeutung sein dürfte. Die Methode beruht darauf, dass Thieren defibrinirtes Blut des Menschen oder anderer Thierarten mehrmals in Zwischenräumen von 6 bis 8 Tagen intraperitoneal eingespritzt wird. Das Serum dieses Thieres, z. B. eines Kaninchens, giebt nun in einer mit physiologischer Kochsalzlösung verdünnten, schwach roth gefärbten klaren Blutlösung nur dann eine Trübung und einen flockigen Bodensatz, wenn dem Thier dieselbe Blutart eingespritzt war. Wurde z. B. demselben Menschenblut eingespritzt, so trübt sich allein Menschenblut durch dieses Serum, alle anderen Blutsorten dagegen nicht. Eine Verwechselung von Menschenblut mit anderen Blutsorten von Thieren, wie z. B. Rind, Pferd, Esel, Schwein, Hammel, Hund, Katze, Hirsch, Hase, Ratte, Maus, Huhn, Gans, Puten und Taube, ist daher vollständig ausgeschlossen, wovon sich Verf. absolut sicher überzeugen konnte. Man ist also mit Hülfe dieser Reaction im Stande, das Menschenblut von den übrigen erwähnten Thierarten mit Sicherheit unterscheiden zu können. Eine weitere grosse Bedeutung hat diese Reaction dadurch, dass Spuren von Blut genügen zur Feststellung seiner Herkunft, und das selbst wochenlang an Gegenständen angetrocknetes Blut, welches mit physiologischer Kochsalzlösung aufgelöst wurde, auf angegebene Weise zu diagnosticiren ist. Um nun in jedem Falle über die Art des Blutes ein sicheres Urtheil fällen zu können, ist es nöthig, dass man Thiere mit den verschiedensten Blutsorten vorbehandelt, um deren Serum in geeigneten Fällen zur Diagnose verwenden zu können. Die Reaction selbst beruht auf der Bildung von specifischen „Coagulinen“.

Ueber die Unterscheidung von Thier- und Menschenblut mit Hülfe eines specifischen Serums; von E. Ziemke[2]). Trotz vieler Versuche ist die Lösung des für die forensische Praxis so ungemein wichtigen Problems betr. die Unterscheidung von Thier- und Menschenblut erst in allerjüngster Zeit gelungen. Uhlenhuth und Wassermann-Schütze entdeckten gleichzeitig, dass es

1) Deutsch. Med. Wochenschr. 1901, 82.
2) Ber. d. D. pharm. Ges. 1901, 331.

gelingt, den Nachweis der Herkunft einer Blutspur mit Hülfe eines specifischen Serums zu führen. Das Princip ihres Verfahrens ist folgendes. Ein Thier, das mit dem Blute einer anderen Thierart in Zwischenräumen von mehreren Tagen durch Einspritzen unter die Haut oder in die Bauchhöhle vorbehandelt wird, liefert nach einigen Wochen ein Serum, das in Blutlösungen der zur Vorbehandlung benutzten Thierart eine Ausfällung verursacht, die sich durch baldige Trübung der anfangs klaren Lösung kundgiebt. Wird z. B. ein Kaninchen mit Menschenblut in der angegebenen Weise behandelt, so ruft das Blutserum dieses Thieres, zu Blutlösungen verschiedener Herkunft zugesetzt, nur wieder im Menschenblut eine Trübung hervor, während die übrigen Blutarten klar bleiben. Von hohem naturwissenschaftlichem Interresse ist dabei die Beobachtung, dass es auf diese Weise gelingt, die verwandtschaftliche Zusammengehörigkeit verschiedener Thiere zu einer Gruppe zu erweisen, derart, dass z. B. das für das Menschenblut specifische Serum auch im Affenblut eine, wenn auch erheblich schwächere Trübung hervorruft, und ebenso das für Hammelblut specifische Serum auch in Blutlösungen der naturgeschichtlich dem Hammel nahestehenden Thiere Ziege und Rind. Eine Beeinträchtigung erfährt die practische Verwerthung der Methode hierdurch nicht, da die Reaction in den verwandten Blutarten lange nicht so intensiv ausfällt, wie in dem Blute der gleichen Thierart. Das specifische Serum lässt sich conserviren, jedoch scheint die Wirkungsintensität desselben allmählich Einbusse zu erleiden. Am einfachsten conservirt man, das Serum, indem man demselben einige Cubikcentimeter Chloroform beifügt, und das Gefäss gut verkorkt aufbewahrt. Man kann auch die wirksame Substanz des Serums, die in den Serumglobulinen enthalten ist, mit Magnesiumsulfat oder gesättigter Ammoniumsulfatlösung ausfällen, auf dem Filter sammeln und über Schwefelsäure trocknen. In 0,75 %iger Kochsalzlösung gelöst, können sie wieder zum Blutnachweis benutzt werden. Das Anstellen der Reaction geschieht folgendermaassen. Ist das fragliche Blut flüssig, so wird es bis zur gelbrothen Farbe verdünnt; handelt es sich um trockene Blutspuren, so löst man sie durch Behandeln mit 0,75 %iger Kochsalzlösung oder 0,1 %iger Sodalösung. Bedingung für die Reaction ist, dass die Blutlösungen vollständig klar sind, eventuell müssen sie mittelst Saugpumpe durch ein Thonfilter filtrirt werden. Die durchaus klaren Lösungen werden zu je 1 cc in Glasröhrchen von etwa 2 cc Inhalt und 5 mm Querdurchmesser gefüllt, und das Serum aus einer Kapillarpipette tropfenweise im Verhältnis von 1 : 30 bis 40 zugegeben. Die Menschenblutlösungen zeigen dann, wenn für Menschenblut specifisches Serum benutzt wurde, und dasselbe hochwerthig genug ist, in wenigen Minuten eine Trübung der bisher klaren Flüssigkeit, während alle anderen Blutlösungen unverändert, d. h. klar bleiben. Diese Trübung nimmt sehr bald an Intensität zu und führt schliesslich zur Abscheidung von kleinen Flocken, die sich zu

Boden senken oder bei ruhigem Stehen in sehr charakteristischer Weise an den Wandungen der Röhrchen haften bleiben. Sind die betreffenden Blutspuren so stark verändert, dass sie ihre Lösbarkeit in Soda- oder Kochsalzlösung verloren haben, so löst man sie in concentrirter Cyankaliumlösung, stumpft mit Weinsäure bis zur ganz schwachen oder neutralen Reaction ab, um nun in dieser Lösung die Serumreaction mit Erfolg anzustellen. Bei der Neutralisation ist Vorsicht geboten, da die geringste Spur freier Säure die Ausfällung von Eiweiss und damit eine schwer zu beseitigende Trübung der Extractionsflüssigkeit zur Folge hat. Es gelang auf diese Weise der Nachweis von Blut an altem trockenen, über 20 Jahre altem Blute, an Blutflecken ähnlichen Alters, an blutiger Erde, an Blutspuren auf Instrumenten, an Blutwaschwässern, an gefrorenem Blute, an Blutspuren auf Kellerwänden, von Blut in einer völlig mumificirten Magenwand. Auch in Gemischen, die neben dem Blute verschiedener Thierarten noch Menschenblut enthalten, lässt sich letzteres ohne Schwierigkeiten nachweisen.

Die *Unterscheidung von Menschenblut und Thierblut* gelingt nach Moser[1]) durch Vergleichung der Hämoglobinkrystalle sehr leicht. Verf. hat die Hämoglobine des Menschen und der verschiedenen Thiere auf ihre Krystallformen untersucht und dabei gefunden, dass die Formen derselben bei Menschenblut so charakteristisch verschiedene von denjenigen des Thierblutes sind, dass aus ihnen mit unbedingter Sicherheit geschlossen werden kann, ob das zur Untersuchung vorliegende Blut Menschen- oder Thierblut ist. Die Hämoglobinkrystalle lassen sich sowohl aus frischem flüssigen wie auch aus feuchtem alten Blut und aus nicht allzu lange angetrockneten Blutspuren leicht erhalten.

Eine andere Methode zur *Identificirung von Menschen- und Thierblut* gab Ziemke[2]) an. Sie beruht darauf, dass Hämoglobin durch Zusatz von Kalilauge in bestimmter Concentration in alkalisches Hämatin umgewandelt wird und dieser Vorgang bei den verschiedenen Thierspecies in verschieden langer Zeit erfolgt; beim Menschen ist diese am kürzesten. Die Untersuchung hat an kolorimetrisch gleichgestellten Lösungen und unter Controle eines grösseren Spectralapparates zu erfolgen. Bei zweckmässig gewählter Concentration der Blutlösungen und der Kalilauge liegen die Grenzen der Zersetzungszeiten der untersuchten Blutarten soweit auseinander, dass auf diese Weise die Unterscheidung von Menschen und Thierblut möglich ist.

Ueber die Einwirkung von Wasserstoffperoxyd auf Blut: ein Mittel zur Unterscheidung von Menschenblut und Thierblut; von S. Cotton[3]). Der Verf. glaubt ein bequemes und sicheres Mittel zur Unterscheidung von Menschenblut und Thierblut gefunden zu haben, indem er die Menge des Sauerstoffs misst, welche bei der

1) Vierteljahrsschr. f. gerichtl. Med. 1901, 44. 2) ebenda 77; d. Pharm. Ztg. 1901, 715. 3) Bull. Soc. Pharm. de Lyon.

Einwirkung einer Wasserstoffperoxydlösung von bekanntem Gehalt auf 1 cc von Fibrin befreiten Blutes entwickelt wird. Er fand im Mittel von mehreren Versuchen bei der Einwirkung von 250 cc Wasserstoffperoxyd mit 11 Vol. % auf 1 cc defibrinirten Blutes folgende Grenzwerthe:

	Minimum cc 0	Maximum cc 0
Menschenblut	580	610
Pferdeblut	320	350
Schweineblut	320	350
Ochsenblut	165	170
Kaninchenblut	115	125
Hammelblut	60	65

Der Verf. folgert aus diesen Zahlen, dass Wasserstoffperoxyd durch Menschenblut in stärkerem Maasse zersetzt wird als durch Thierblut. Das durch Menschenblut entwickelte Volumen Sauerstoff ist fast viermal grösser, als die bei Anwendung von Ochsenblut gemessene Menge, während Hammelblut ein zehnmal kleineres Volumen Sauerstoff lieferte. Man kann daher auf diesem Wege das Blut von Menschen und Thieren verhältnissmässig leicht von einander unterscheiden.

Ueber einige biologische Eigenschaften des Phenylhydrazins und einen grünen Blutfarbstoff; von L. Lewin[1]). Aus den Beobachtungen des Verf. und anderer ist zu schliessen, 1. dass das chronische Eindringen kleiner Mengen von Phenylhydrazin in den Menschen cumulative Wirkungen erzeugt, 2. dass nicht nur nicht Gewöhnung an dasselbe, sondern eine im Laufe der Zeit steigende Empfindlichkeit Platz greift, und 3. dass auch bei weiterer Vermeidung des Giftes die einmal bestehenden Störungen sich nur ganz allmählich zurückbilden. Versuche an Thieren ergaben, dass die Aufahme des Dampfes durch die Luftwege keine Blutvergiftung erzeugt, dass aber die Resorption durch die Haut eine besonders mächtige ist. Sobald auch nur kleine Mengen von Phenylhydrazin den Blutfarbstoff von kalt- oder warmblütigen Thieren angegriffen und intensiv verändert haben, entsteht nach Zusatz von Salpetersäure schon in der Kälte, besser noch beim Erhitzen bis zum Kochpunkt, eine von Sekunde zu Sekunde zunehmende Grünfärbung der coagulirten Masse, die so chlorophyllähnlich aussieht, dass man dieselbe z. B. von gekochtem und durchgesiebtem Spinat durch den blossen Anblick nicht zu unterscheiden vermag Die Grünfärbung ist um so stärker, je länger die Zeit ist, die zwischen Giftzufuhr und Tod lag. In noch weit erhöhtem Maasse wie das Blut von solchen Thieren Leinewand oder Baumwolle färbt, thut dies der grüne Farbstoff, der kein Reactionsproduct von Phenylhydrazin oder eines seiner bekannten Zersetzungs- oder Additionsproducte mit Mineralsäuren darstellt, sondern ein Blutfarbstoffderivat ist. Verf. hat ihn deshalb vorläufig mit dem Namen

1) Dtsch. med. Wchschr. 1901, S. 760.

„Hämoverdin“ belegt. Mit dem Hämoverdin ist das von E. Fischer durch Erwärmen eines Gemisches von Phenylhydrazin und Aldehyd mit concentrirter Salzsäure erhaltene grüne Product nicht identisch. Todtes Blut giebt beim Mischen mit Phenylhydrazin und Kochen mit Mineralsäuren nur sehr wenig Hämoverdin. Letzteres ist löslich in absolutem Alkohol, Aceton und besonders in Paraldehyd, Aether löst es nur in Spuren, Chloroform garnicht. Es ist eine dichroitische Substanz; in dünner Schicht ist es rein grün, in dicker rothbraun. In geeigneter Schicht erkennt man spectroskopisch am besten in Paraldehydlösungen folgende Absorptionen, wenn die Frauenhofer'sche Linie C auf 10, D auf 25, E auf 45 und F auf 62 der Skala liegen: Eine Absorptionslinie von 14—15, eine auf 20. Von hier spannt sich ein Schatten bis 25. Ein breites, tief dunkles Absorptionsband von 25—30. Eine Absorptionslinie von 34 – 35. Diese ist durch einen feinen Schatten mit der vorigen verbunden. Die Absorption 20—25 ist der constanteste Theil in den spectralen Blutveränderungen, sie findet sich sowohl im alkalischen als auch im sauren Blute. Hier ist auch der Ort, auf die Uebereinstimmung gerade dieser Absorption mit der gleichen bei dem sauren Haematoporphyrin und dem Chlorophyll vorkommenden hinzuweisen.

Ueber Kohlenoxydvergiftung und die neue Möglichkeit ihrer Heilung; von G. Kassner[1]).

Ueber Thierversuche mit giftigen Gasen, insbesondere mit Kohlenoxyd; von G. Kassner[2]).

Ueber das Vorkommen und den Nachweis von freiem Cyan im Leuchtgas; von H. Kunz-Krause[3]). Zum Nachweis des Cyans $(CN)_2$ eignet sich die bekannte Kupfersulfat-Guajacreaction, indem man einfach Filtrirpapier mit Kupfersulfatlösung (1:1000) tränkt, wieder trocknet und vor der Benutzung mit Guajactinctur befeuchtet. Lässt man auf dieses Reagenspapier Leuchtgas strömen, so tritt infolge des Cyangehaltes Bläuung des Papiers ein. An Stelle der Guajactinctur lässt sich, wie Verf. fand, vortheilhaft eine sehr verdünnte, alkoholische Lösung reiner Guajaconsäure verwenden. Man kann die Reaction auch in der Weise anstellen, dass man das Leuchtgas in die mit Gujaktinctur versetzte Kupfersulfatlösung einströmen lässt. — Als zweites geeignetes Reagens empfiehlt Verf. auf Grund zahlreicher Versuche eine Mischung von 2 cc kalt gesättigter, wässeriger Pikrinsäurelösung (1:86), 18 cc Alkohol und 5 cc 15 % wässeriger Kalilauge. Die Mischung ist stets frisch zu bereiten. Reines Cyan erzeugt eine tief purpurrothe, dann braune Färbung der vordem goldgelben Flüssigkeit und nach längerem Stehen scheidet sich das Kaliumsalz der gebildeten Isopurpursäure in Form eines tief purpurroth gefärbten Oeles ab. Ebenso erzeugt cyanhaltiges Leuchtgas zuerst eine Trübung und nach mehreren Stunden scheidet sich ein schweres purpurroth gefärbtes Oel ab. Andere Haupt- und Nebenbestand-

1) Apoth.-Ztg. 1901, 92. 2) ebenda 388.
3) Pharm. Centralbl. 1901, 370.

theile des Leuchtgases geben diese Reactionen nicht. Nur Acethylen zeigt eine schwache Bläuung, doch konnte die Färbung auf Spuren von Cyanwasserstoff zurückgeführt werden, welche bei der Darstellung aus Calciumcarbid in dasselbe übergegangen waren.

Die Untersuchung von Fleisch und Fleischwaaren in Fällen von Fleischvergiftungen; von G. Wesenberg[1]).

Zum Nachweis von Sperma; von B. Fischer[2]). Verf. räth von der in den Lehrbüchern angegebenen Sedimentirungsmethode zum Nachweis von Spermatozoën entschieden ab. Nach seinen Erfahrungen ist es viel vortheilhafter, die verdächtigen Flecken aus Stoffen herauszuschneiden, schwach anzufeuchten, einige Stunden in einer feuchten Kammer zu halten und dann die gequollenen Massen zu untersuchen. Man stellt zunächst die Florencesche Reaction an, betrachtet das ungefärbte Präparat, ferner das mit Fuchsin oder Hämatoxylin gefärbte. Sitzen die Flecken auf dunklem Hintergrunde, so kann man mit der Nadel oder mit dem Präpariermesser direct schollige Stücke abtragen, diese mit Wasser auf dem Objectträger quellen lassen und wie vorher untersuchen. Man verzettelt auf diese Weise sein Material nicht und kommt in kürzerer Zeit und sicherer zum Ziele. Die Florencesche Reaction ist eine sehr brauchbare Vorprobe, namentlich wenn Kleister oder Stärke vorhanden sind; beweisend ist aber der Nachweis der Spermatozoën.

Die Florenceschen Krystalle und deren forensische Bedeutung; von N. Bocarius[3]). Die Florenceschen Krystalle erhält man nicht nur mit Menschensperma, sondern auch mit Thiersperma und mit anderen Objecten, sowohl pflanzlichen als auch thierischen Ursprungs. Auch die kleinste Menge von Menschensperma liefert die Krystalle, gleichgültig, ob das Sperma flüssig oder trocken, frisch oder verfault ist, ausgenommen, wenn das Sperma durch Mikroorganismen eine smaragdgrüne oder orange Färbung angenommen hat. Das Thiersperma, sowie Objecte von keiner Samennatur reagiren auf die Jodlösung viel schwächer als Menschensperma. Die Florence'schen Krystalle erhält man ferner mit verschiedenen Jodlösungen, nothwendig ist aber ein Jodüberschuss im Reagens. Ein Ueberschuss von Flüssigkeit (Wasser oder Reagens) oder Jodkalium verhindert die Reaction. Die Beimischung grösserer Mengen äusserer Absonderungen des Menschenorganismus, des Blutes und einiger anderer Substanzen beeinflusste das Resultat der Reaction negativ. Die Krystallformen werden augenscheinlich durch die Natur des Objects, sowie durch das Reagens und andere Bedingungen erfüllt. Diese Schlüsse, welche Verf. aus einer Reihe von Versuchen zieht, will er nur als vorläufige berechnet wissen, da die chemische Zusammensetzung der Substanz, welche die Krystalle mit dem Florence'schen Reagens liefert, noch nicht bekannt ist.

1) Pharm. Ztg. 1901, 409. 2) Jahr.-Ber. d. chem. U.-A. Breslau, 1901.
3) Vierteljahrsschr. f. ger. Med. 1901, XXI, S. 255.

Litteratur.

a. Zeitschriften.

1. Aerztlicher Centralanzeiger.
2. Aerztlicher Practiker.
3. Aerztliches Vereinsblatt.
4. Alumni-Report, Philadelphia College of Pharmacia.
5. American Chemical Journal.
6. American Druggist and pharmaceutical Record.
7. American Journal of Pharmacy.
8. The Analyst.
9. Annales de Pharmacie (Louvain).
10. Annalen der Physik und Chemie (Wiedemann).
11. Annalen der Chemie (Liebig).
12. Annali di chimica e di Farmacologia.
13. Annales de chimie et de physique.
14. Apothekerzeitung mit Repertorium der Pharmacie.
15. Apothekerzeitung, süddeutsche.
16. Arbeiten des Kaiserl. Gesundheitsamtes.
17. Archiv für experimentelle Pathologie und Pharmakologie.
18. Archiv der Pharmacie.
19. Archiv für Hygiene.
20. Archiv for Pharmaci og teknisk Chemi med deres Grundvidenskaber.
21. Archives de Pharmacie.
22. Australasian Journal of Pharmacy.
23. Berichte der deutschen botanischen Gesellschaft.
24. Berichte der Deutschen chemischen Gesellschaft.
25. Berichte der Deutschen pharmaceutischen Gesellschaft.
26. Berliner klinische Wochenschrift.
27. Bolettino chimico-farmaceutico, (Milano).
28. Bolettino farmaceutico (Rom).
29. Botanische Zeitung.
30. British and Colonial Druggist.
31. British Medical Journal.
32. Bulletin commercial de la Pharmacie centrale de France.
33. Bulletin de la société chimique de Paris.
34. Bulletin de Pharmacie du Sud-Est (Montpellier).
35. Bulletin de la société royale de Pharmacie. Bruxelles.
36. Bulletin of Pharmacy.
37. Canadian pharmaceutical Journal.
38. Centralblatt für Bakteriologie u. Parasitenkunde.
39. Centralblatt f. d. medicinischen Wissenschaften.
40. Centralhalle, pharmaceutische.
41. Chemical News.
42. Chemiker-Zeitung.
43. Chemiker und Drogist.
44. Chemisches Centralblatt.
45. Die Chemische Industrie.
46. Chemische Revue der Fett- und Harzindustrie.
47. Chemist and Druggist.
48. Comptes rendus.
49. Czasopsmo towarzystwaapté Karck.
50. Deutsch-Amerik. Apoth.-Zeitung.
51. Deutsche botan. Monatsschrift.
52. Deutsche Chemiker Zeitung.
53. Deutsche Medicinal-Zeitung.
54. Deutsche Medicinische Wochenschrift.
55. Deutsche Vierteljahrsschrift für öffentl. Gesundheitspflege.
56. Diaroo medica farmaceutico.
57. Dinglers Polytechn. Journal.
58. Druggists Bulletin.
59. Druggists Circular.
60. Farmacien.
61. Farmaceutisk Tidskrift.
62. Farmacista Italiano.

63. Flora.
64. Fortschritte der Medicin.
65. Friedreich's Blätter f. gerichtl. Medicin.
66. Gazetta di Farmacia.
67. Gazetta chimica Italiana.
68. Giornale die Farmacia e di Chimica.
69. Gysgyázat (Budapest).
70. Jahrbücher für wissenschaftliche Botanik.
71. Industrieblätter.
72. Journal de Pharmacia (Lissabon).
73. Journal der Pharmacie v. Elsass-Lothringen.
74. Journal de Pharmacie d'Anvers.
75. Journal de Pharmacie et de Chimie.
76. Journal de Pharmakologie.
77. Journal für practische Chemie.
78. Journal of the Society of chemical Industry.
79. Medicinisch-Chirurg. Rundschau.
80. Medicinische Neuigkeiten.
81. Milchzeitung.
82. Mittheilungen aus den Kgl. techn. Versuchsanstalten.
83. Monatshefte für Chemie.
84. Monatshefte für praktische Dermatologie.
85. Monementa pharmaceutico (Rom).
86. Moniteur de la Pharmacie belge.
87. Moniteur scientifique.
88. Moniteur petit de la Pharmacie (Paris).
89. Monthly Magazine of Pharmacy.
90. Münchener medic. Wochenschrift.
91. National Druggist (St. Louis).
92. Naturwissenschaftl. Rundschau.
93. Nederl. Tijdschrift voor Pharmacie, Chemie en Toxikologie.
94. New Idea (Detroit).
95. Nouveaux remèdes (Paris).
96. Ny Pharmac. Tidning Kopenhagen.
97. L'Orosi.
98. Pacific Record.
99. Pharmaceutische Wochenschrift.
100. Pharmaceutic. Era.
101. Pharmaceutical Journal and Transactions.
102. Pharmaceutische Post.
103. Pharmaceutical Record.
104. Pharmaceutical Review.
105. Pharmac. Weekblad.
106. Pharmaceutische Zeitschrift für Russland.
107. Polytechnisches Notizblatt.
108. Proceedings of the American Pharmaceutical association.
109. Proceedings of the chemical Society (London).
110. Recueil des travaux chimiques des Pays-Bas.
111. Répertoire de Pharmacie.
112. Revue internationale des falsifications
113. Revue Medico-thérapeutique.
114. Revue thérapeutique médico-chirurg.
115. Rundschau f. die Interessen der Pharmacie.
116. Schweizer. Wochenschrift für Chemie und Pharmacie.
117. Le Stazioni sperimentale agrarie italiane.
118. Süddeutsche Apothekerzeitung.
119. Therapeutische Monatshefte.
120. L'Union pharmaceutique.
121. Veröffentl. des Kaiserl. Gesundheitsamtes.
122. Vierteljahresschrift für gerichtl. Medicin.
123. Western Druggist (Chikago).
124. Wiadomosci farmaceutijezne (Warschau).
125. Wiener medicinische Blätter.
126. Wiener Med. Wochenschrift.
127. Wochenschrift für Brauerei.
128. Zeitschrift des Allgem. Oesterr. Apotheker-Vereins.
129. Zeitschrift für angew. Chemie.
130. Zeitschr. f. angew. Mikroskopie (Weimar).
131. Zeitschrift f. analytische Chemie.
132. Zeitschrift für anorgan. Chemie.
133. Zeitschr. f. Electrochemie.
134. Zeitschrift f. Hygiene und Infectionskrankheiten.
135. Zeitschr. f. Hygiene.
136. Zeitschr. f. Kohlensäureindustrie.
137. Zeitschr. f. Naturwissenschaften.
138. Zeitschrift für öffentliche Chemie.
139. Zeitschrift für physikalische Chemie.
140. Zeitschrift für physiologische Chemie.
141. Zeitschrift für wissenschaftliche Mikroskopie.
142. Zeitung, pharmaceutische.
143. Zeitschrift für die Untersuchung von Nahrungs- und Genussmitteln.

b. Einzelwerke.

(Wichtige Neuigkeiten auf dem Gebiete der pharmaceutischen Wissenschaften.)

Abel, Dr. Rudolf. *Taschenbuch für den bacteriologischen Praktikanten, enthaltend die wichtigsten technischen Detailvorschriften zur bacteriologischen Laboratoriumsarbeit.* 6. Aufl. Würzburg 1901, A. Stuber's Verlag. Preis 2 Mk.

Allan, Antoine. *Contribution à l'étude de quelques alcaloides narcotiques.* Bukarest 1900.

Allan, Antoine et Kollo, Wilhelm. *Guide schématique de l'analyse des urines.* Avec une préface du Dr. Alfred Bernard Leudway, directeur de l'institut chumique central du ministère le l'intérieur de Roumanie. Bucarest imprimerie. G. A. Lazareano. 1901.

Arbeiten aus dem kaiserl. Gesundheitsamte. XVIII. Band, 1. Heft. Berlin 1901, Verlag von Jul. Springer. Preis 8 Mk.

Arbeiten aus dem kaiserl. Gesundheitsamte. XVIII. Band, 2. Heft. Berlin 1901, Verlag von Jul. Springer. Preis 12 Mk.

Aschoff, Dr. Karl. *Mittheilungen aus dem chemisch-pharmaceutischen Laboratorium der Schwanapotheke in Bad Kreuznach.*

Autenrieth, Privatdocent Dr. Wilh. *Quantitative chemische Analyse.* Verlag von J. C. B. Mohr (Paul Siebeck) Freiburg i. B. 1899.

Baumann, Arnold. *Der Gift- und Farbwaarenhandel.* Gesetz- und Waarenkunde für den Gebrauch in Drogen- und Materialwaarenhandlungen, sowie in Versandgeschäften und chemischen Fabriken. Berlin 1901, Verlag von Jul. Springer. Preis 2 Mk.

Baumhauer, Prof. Dr. H. *Leitfaden der Chemie, insbesondere zum Gebrauch an landwirthschaftlichen Lehranstalten.* Zweiter Theil. Organische Chemie, dritte Auflage mit 16 Abbildungen. Freiburg i. B. 1900, Herder'sche Verlagsbuchhandlung. Preis 1 Mk.

Biechele, Dr. Max. *Anleitung zur Erkennung und Prüfung aller im Arzneibuch für das Deutsche Reich (vierte Ausgabe) aufgenommenen Arzneimittel.* Zugleich ein Leitfaden bei Apothekenvisitationen für Gerichtsärzte, Aerzte und Apotheker. Zehnte Auflage. Berlin 1901, Verlag von Jul. Springer. Preis 5 Mk.

Biedermann, Dr. Rudolf. *Chemiker Kalender 1902.* Berlin 1902, Verlag von Jul. Springer. 2 Theile. Preis 4 Mk.

Bredig, Dr. Georg. *Anorganische Fermente, Darstellung kolloidaler Metalle auf elektrischem Wege und Untersuchung ihrer katalytischen Eigenschaften. Kontaktchemische Studie.* Leipzig 1901, Verlag von Wilh. Engelmann. Preis 3 Mk.

Brühl, Prof. Jul. Wilh. in Gemeinschaft mit Edvard Hjelt und Ossian Aschan. *Die Pflanzen-Alkaloïde.* Braunschweig 1900, Druck und Verlag von Friedr. Vieweg u. Sohn. Preis 14 Mk.

Brühl, Prof Jul. Wilh. *Roscoe-Schorlemmers ausführliches Lehrbuch der Chemie.* VIII. Band. Organische Chemie. 6. Theil. Bearbeitet in Gemeinschaft mit Prof. Edvart Hjelt und Prof. Ossian Aschan. Braunschweig 1901, Verlag von Friedr. Vieweg u. Sohn. Preis 22 Mk.

Bryk, Dr. Ernst. *Kurzes Repetitorium der organischen Chemie.* Dritte vermehrte und verbesserte Auflage. Leipzig 1901, Verlag von Joh. Ambr. Barth. Preis 3,45.

v. Buchka, Prof. Dr. Karl. *Lehrbuch der qualitativen chemischen Analyse.* Zweite Auflage. Leipzig, Verlag von Franz Deuticke. Preis 7 Mk.

v. Buchka, Reg.-Rath Prof. Dr. K. *Die Nahrungsmittelgesetzgebung im Deutschen Reich.* Eine Sammlung der Gesetze und wichtigsten Verordnungen, betreffend den Verkehr mit Nahrungsmitteln, Genussmitteln und Gebrauchsgegenständen, nebst den amtlichen Anweisungen zur chemischen Untersuchung derselben. Mit in den Text gedruckten Figuren. Berlin 1901, Verlag von Jul. Springer. Preis 4 Mk.

Busch, Prof. Dr. Max. *Die Constitution der Urazine.* Erlangen, A. Deichert'sche Verlagsbuchhandlung. Preis 1,20.

Classen, Prof. Dr. A. *Ausgewählte Methoden der analytischen Chemie.* I. Band, unter Mitwirkung von H. Cloeren bearbeitet. Braunschweig 1901, Verlag von Friedr. Vieweg u. Sohn. Preis 20 Mk.

Van Deventer, Dr. Ch. M. *Physikalische Chemie für Anfänger.* Mit einem Vorwort von Prof. Dr. J. H. van t'Hoff. 2. Auflage, besorgt von Dr. Ernst Cohen. Leipzig 1901, Verlag von Wilh. Engelmann. Preis 4 Mk.

Dieterich, Eugen. *Neues pharmaceutisches Manual.* Mit in den Text gedruckten Holzschnitten. Achte vermehrte und verbesserte Auflage. Berlin 1901, Verlag von Jul. Springer.

Donath, Prof. Ed. und Ing.-Chemiker B. M. Maryosthes in Brünn. *Das Wollfett, seine Gewinnung, Zusammensetzung, Untersuchung, Eigenschaften und Verwerthung.* Sammlung chemischer und chemisch-technischer Vorträge. Herausgegeben von Prof. Dr. Felix B. Ahrens, VI Band, 2/4 Heft.

Ehrlich, Geh. Med.-Rath Prof. Dr. *Ueber Toxine und Antitoxine.* Sonderabdruck aus Therapie der Gegenwart. Berlin und Wien 1901, Verlag von Urban und Schwarzenberg.

Ewald, Geh. Med.-Rath Prof. Dr. C. A. *Handbuch der allgemeinen und speciellen Arzneiverordnungslehre.* Ergänzungsheft 1901 zur XIII. Auflage. Auf Grundlage des Arzneibuches für das Deutsche Reich. IV. Ausg. mit Berücksichtigung der neuesten Arzneimittel. Berlin 1901, Verlag von Aug. Hirschwald.

Firgau, Dr. med. Fritz. *Gifte und stark wirkende Arzneimittel in gerichtlicher, hygienischer und gewerblicher Beziehung.* Berlin, Verlag von O. Haering 1901.

Fischer, Dr. B. und Hartwich, Prof. Dr. C. *Kommentar zum Arzneibuch für das Deutsche Reich, vierte Ausgabe.* Ergänzungsband zum Kommentar für die dritte Ausgabe des Arzneibuches, enthaltend Nachträge und Veränderungen der IV. Ausgabe des Arzneibuches. Berlin 1901, Verlag von Jul. Springer. Preis 7 Mk.

Fischer, Prof. Dr. Emil. *Anleitung zur Darstellung organischer Präparate.* Mit 20 Abbildungen. 6. Aufl. Würzburg 1901, Stahel'sche Buchhandlung. Preis 1,80 Mk.

Fischer, Prof. Dr. Ferd. *Jahres-Bericht über die Leistungen der chemischen Technologie mit besonderer Berücksichtigung der Elektrochemie und Gewerbestatistik für das Jahr 1900.* XLVI. Jahrgang oder neue Folge XXXI. Jahrgang. Verlag von O. Wigand, Leipzig 1901.

Fischer, Prof. Dr. Otto. *Chemische Studien der Alkaloïde der Steppenraute (Peganum Harmala).* Erlangen 1901, A. Deichert'sche Verlagsbuchhandlung. Preis 0,80 Mk

Fränkel, Dr. Sigmund. *Die Arzneimittel-Synthese auf Grundlage der Beziehungen zwischen chemischem Aufbau und Wirkung.* Für Aerzte und Chemiker bearbeitet. Berlin 1901, Verlag von Jul. Springer. Preis 12 Mk.

Frentzel, Prof. Dr. Johannes. *Ernährung und Volksnahrungsmittel.* Sechs Vorträge. Mit 6 Abbildungen im Text und 2 Tafeln. Leipzig, Verlag von B. G. Teubner 1900.

Freysoldt, Apotheker Oscar. *Die dissiparische Arbeitsmethode zur Behandlung flüssiger und gasförmiger Massen im Grossbetriebe, besonders der*

Abwässer in Städten, Bergwerken, Fabriken u. s. m. Mit 40 Figuren und 4 Tafeln. Berlin 1901, Verlag von R. Friedländer und Sohn.

Fröhner, Dr. med. Eugen. *Lehrbuch der Toxikologie für Thierärzte.* Zweite umgearbeitete Auflage. Stuttgart 1901, Verlag von Ferd. Enke. Preis geb. 10 Mk.

Fürst, Dr. Moritz. *Tod durch giftige Gase.* Berlin-Südende und Leipzig 1901, Verlag von Vogel & Kreinbrink. Preis 1,20 Mk.

Gimbel, Dr. A. und Almenräder Dr. K. *Chemische Aequivalenstabellen.* Hannover 1901, Verlag von Gebr. Jaenecke. Preis 3 Mk.

Harpf, Prof. Dr. August. *Flüssiges Schwefeldioxyd* (Sammlung chemischer und chemisch-technischer Vorträge von Prof. Dr. Felix B. Ahrens, Band V, Heft 7—10). Stuttgart 1900, Verlag von Ferd. Enke. Preis 4,80.

Heim, Dr. Max. *Die künstlichen Nährpräparate und Anregungsmittel.* Mit besonderer Berücksichtigung der Ernährungstherapie und mit einem Anhang: *Diätetische Curen.* Berlin 1901, Verlag von August Hirschwald.

Herzfeld, Dr. J. und Korn, Dr. Otto. *Chemie der seltenen Erden.* Berlin 1901, Verlag von Jul. Springer. Preis 5 Mk.

Hirsch, Dr. Bruno. *Universal-Pharmacopöe.* Eine vergleichende Zusammenstellung der zur Zeit in Europa; Nordamerika und Japan gültigen Pharmacopöen. Zweite völlig neu bearbeitete Auflage. I. Band, Göttingen 1902, Verlag von Vandenhoeck & Ruprecht. Preis 18 Mk.

vant Hoff, J. H. *Ueber die Entwicklung der exacten Naturwissenschaften im 19. Jahrhundert.* Hamburg und Leipzig. Verlag von Leopold Voss 1900.

Holdermann, Dr. E. und Kindle, Ernst. *Chemische Reagentien und Reactionen des D. A.-B. IV.* Zugleich practisches Rechenbuch bei der Ausführung der quantitativen Bestimmungsmethoden. Berlin 1901, Verlag von Gebr. Bornträger. Preis 5 Mk.

Jacobsen, Dr. Emil. *Chemisch-technisches Repertorium.* Uebersichtlicher Bericht über die neuesten Erfindungen, Fortschritte und Verbesserungen auf dem Gebiete der technischen und industriellen Chemie mit Hinweis auf Maschinen, Apparate und Litteratur. 39. Jahrgang 1900, zweites Halbjahr, erste Hälfte. Berlin 1901, R. Gaertners Verlagsbuchhandlung.

Jehn, Dr. C. und Crato Dr. E. *Kommentar zum Arzneibuch für das Deutsche Reich (Pharm. Germ. Ed. IV).* Mit Zugrundelegung des amtlichen Textes, sowie einer Anleitung zur Maassanalyse. Im Anschluss an den Schlickum'schen Kommentar bearbeitet. Leipzig 1901, Ernst Günthers Verlag. Preis 16 Mk.

Kirstein, Dr. Fritz. *Leitfaden für Desinfectoren in Frage und Antwort.* Berlin 1901. Verlag von Jul. Springer. Preis 1,20.

Kobert, Dr. med. H. U. *Das Wirbelthierblut in mikrokrystallographischer Hinsicht.* Mit einem Vorwort von Staatsrath Prof. Dr. R. Kobert. Mit 26 Abbildungen. Stuttgart 1901, Verlag von Ferd. Enke. Preis 5 Mk.

Kobert, Prof. Dr. Rud. *Beiträge zur Kenntniss der Methaemoglobine.* Bonn 1900. Sonderabzug aus Arch. für die ges. Physiologie, Bd. 82. Verlag von Emil Strauss.

Koch, Karl Heinrich. *Gesetz betreffend den Verkehr mit Wein, weinhaltigen und weinähnlichen Getränken vom 24. Mai 1901 Nebst Ausführungsbestimmungen.* Erläutert aus der Begründung der Regierungsvorlage, dem Commissionsberichte und den Reichstagsverhandlungen. Mainz, Verlag des „Weinbau und Weinhandel" (Phil. v. Zabern) 1901.

Koch, Prof. Dr. Ludwig. *Die mikroskopische Analyse der Drogenpulver.* Ein Atlas für Apotheker, Drogisten und Studirende der Pharmacie. I. Band: Die Rinden und Hölzer. Berlin 1901, Verlag von Gebr. Bornträger.

Koller, Dr. Theodor. *Die Conservirung der Nahrungsmittel und die Conservirung in der Gährungstechnik.* (Sammlung chemischer und chemisch-technischer Vorträge von Prof. Dr. Felix Ahrens, Band V, Heft 11 und 12.) Stuttgart 1900, Verlag von Ferd. Enke. Preis 2,40 Mk.

Kotze, Otto. *Reichsgesetz betreffend den Verkehr mit Wein, weinhaltigen und weinähnlichen Getränken, vom 24. Mai 1901.* In Verbindung mit den bisher zum Schutze der Nahrungsmittel ergangenen Gesetzen und Ausführungsbestimmungen ergänzt und erläutert durch die amtlichen Materialien der Gesetzgebung. Mit Sachregister. Berlin 1901, Ferd. Dümmler's Verlagsbuchhandlung.

Krafft, Prof. Dr. F. *Kurzes Lehrbuch der Chemie, Organische Chemie.* Mit zahlreichen Holzschnitten. Dritte vermehrte und verbesserte Auflage. Leipzig und Wien, Verlag von Franz Deulike. Preis 15 Mk.

Krätschmer, Prof. Dr. Fl. und Mag. pharm. Em. Senft. *Mikroskopische und mikrochemische Untersuchung der Harnsedimente.* Mit 13 Tafeln in Farbendruck. Wien, Verlag von Josef Šafář 1901. Preis geb. 7,50 Mk.

Kunkel, Prof. A. J. *Handbuch der Toxikologie.* Zweite Hälfte. Jena 1901, Verlag von Gust. Fischer. Preis 12 Mk.

Lassar-Cohn, Prof. Dr. *Arbeitsmethoden für organisch-chemische Laboratorien.* Ein Handbuch für Chemiker, Mediciner und Pharmaceuten. Dritte vollständig umgearbeitete und vermehrte Auflage. Allgemeiner Theil. Mit 106 Abbildungen. Hamburg 1901, Verlag von Leop. Voss. Preis 7 Mk.

Lassar-Cohn, Prof. Dr. *Arbeitsmethoden für organisch-chemische Laboratorien.* Ein Handbuch fur Chemiker, Mediciner und Pharmaceuten. Dritte Auflage. Specieller Theil. Erster Abschnitt. Hamburg und Leipzig 1901, Verlag von Leopold Voss. Preis 7 Mk.

Lassar-Cohn, Prof. Dr. *Ad. Stöckardt's Schule der Chemie oder erster Unterricht in der Chemie, versinnlicht durch einfache Experimente.* Zum Schulgebrauch und zur Selbstbelehrung, insbesondere für angehende Apotheker, Landwirthe, Gewerbetreibende u. s. w. 20. Aufl. Mit 197 Abbildungen und einer Spectraltafel. Braunschweig, Verlag von Friedr. Vieweg & Sohn. Preis 7 Mk.

Lebbin, Dr. Georg. *Die Geheimmittelfrage im Lichte der Reichsgesetzgebung.* Eine Kritik des Bundesrathsbeschlusses vom 25. Jan. 1900. Berlin 1901, Verlag von Max Caspar.

Lebbin, Dr. Georg. *Die Conservirung und Färbung von Fleischwaaren.* Mit besonderer Berücksichtigung der Denkschrift des kaiserl. Gesundheitsamtes vom October 1898, kritisch beleuchtet. Mit einem Vorwort von Prof. Dr. Liebreich. Zweite vermehrte und umgearbeitete Auflage. Berlin 1901, Verlag von M. Zuelzer & Co.

Lüpke, Dr. Robert. *Grundzüge der Electrochemie auf experimenteller Basis.* Berlin, Verlag von Jul. Springer.

Marpmann, Georg. *Die chemisch-analytische Technik und Apparatenkunde.* Erscheint in 20 Lieferungen à 1,50 Mk. Leipzig 1901, Verlag von Paul Schimmelwitz.

Marpmann, Georg. *Beiträge zur Trinkwasser-Untersuchung. Eine Anleitung, jedes Wasser in kurzer Zeit mit einfachen Hülfsmitteln auf gesundheitsschädliche Stoffe zu prüfen.* Leipzig 1902, Verlag von Paul Schimmelwitz.

Medicus, Prof. Dr. Ludwig. *Kurze Anleitung zur qualitativen Analyse.* Zum Gebrauch beim Unterricht in chemischen Laboratorien. Zehnte und elfte Auflage. Tübingen 1901, Verlag der H. Laupp'schen Buchhandlung. Preis 2 Mk.

Meyer, Prof. Dr. Arthur. *Die Grundlagen und Methoden für die mikroskopische Untersuchung von Pflanzenpulvern.* Eine Einführung in die wissenschaftlichen Methoden der mikroskopischen Untersuchung von Gewürzen, pflanzlichen Arzneimitteln, Nahrungsmitteln, Futtermitteln, Papieren, Geweben u. s. w. Zum Gebrauch in den Laboratorien der Hochschulen und zum Selbstunterricht für Nahrungsmittelchemiker, Apotheker, Techniker u. s. w. Jena 1901, Verlag von Gust. Fischer. Preis 6 Mk.

Meyer, Prof. Dr. Rich. *Jahrbuch der Chemie, Bericht über die wichtigsten Fortschritte der reinen und angewandten Chemie.* Unter Mitwirkung zahlreicher Gelehrter herausgegeben. X. Jahrgang 1900. Braunschweig 1901, Verlag von Friedr. Vieweg & Sohn. Preis 14 Mk.

Migula, Prof. Dr. W. *Kompendium der bacteriologischen Wasseruntersuchung nebst vollständiger Uebersicht der Trinkwasserbacterien.* Mit 2 Lichtdrucktafeln. Wiesbaden 1901, Verlag von Otto Neumich. Preis 9 Mk.

Mindes, J. Magister der Pharmacie, *Manuale der neuen Arzneimittel.* Zürich 1902, Verlag von Orell Füssli. Preis 4,60 Mk.

Moeller, Prof. Dr. Jos. *Leitfaden zu mikroskopisch-pharmakognostischen Uebungen für Studirende und zum Selbstunterricht.* Mit 409 Figuren im Text. Wien 1901, Verlag von Alfred Hölder. Preis 8 Mk.

Nernst, Prof. Dr. W. *Ueber die Bedeutung electrischer Methoden und Theorien für die Chemie.* Vortrag gehalten auf der 73. Naturforscherversammlung in Hamburg. Göttingen 1901, Verlag von Vandenhoeck & Ruprecht. Preis 0,80 Mk

Neumann-Wender, Prof. Dr. *Die Kohlensäure-Industrie.* Eine Darstellung der Entwicklung und des gegenwärtigen Standes derselben. Mit zahlreichen Abbildungen und einer Uebersichtskarte. Berlin 1901, Verlag von Max Brandt. Preis 2 Mk.

Nietzki, Prof. Dr. Rudolf. *Chemie der organischen Farbstoffe.* Vierte vermehrte Auflage. Berlin 1901, Verlag von Jul. Springer. Preis 8 Mk.

Oesterreichische Jahreshefte für Pharmacie und verwandte Wissenszweige. Herausgegeben vom Directorium des Allgem. österreichischen Apothekervereins. Wien 1900, Verlag des Vereins.

Paal, Prof. Dr. Karl. *Zur Kenntniss der Albuminpeptone.* Erlangen und Leipzig 1901, Verlag von A. Deichert's Nachf. Preis 1 Mk.

Partheil, Prof. Dr. A. *Kurzgefasstes Lehrbuch der Chemie für Mediciner und Pharmaceuten.* Anorg. Theil. 1. Abtheilung: Nichtmetalle. Mit zahlreichen Abbildungen. Bonn 1901, Verlag von C. Georgi.

Paul, Dr. Theodor. *Entwurf zur einheitlichen Werthbestimmung chemischer Desinfectionsmittel.* Mit besonderer Berücksichtigung der neueren physikalisch-chemischen Theorien der Lösungen. Mit 8 in den Text gedruckten Abbildungen. Berlin, Verlag von J. Springer 1901. Preis 1,40 Mk.

Paul, Prof. D. Theod. *Die Bedeutung der Ionentheorie für die physiologische Chemie.* Vortrag gehalten auf der 73. Naturforscherversammlung in Hamburg. Tübingen 1901, Verlag von Franz Pietzcker. Preis 1,20 Mk.

Pfeiffer, Reg. und Geh. Med. Rath Dr. A. *Jahresbericht über die Fortschritte und Leistungen auf dem Gebiete der Hygiene.* Jahrgang 1899. Unter Mitwirkung zahlreicher Gelehrter. Braunschweig 1901, Verlag von Friedr. Vieweg & Sohn.

von der Pfordten, Theodor, kgl. Amtsrichter in München. *Gesetz betreffend den Verkehr mit Wein, weinhaltigen und weinähnlichen Getränken vom 24. Mai 1901 nebst den Ausführungsbestimmungen vom 2. Juli 1901 über den Verkehr mit Wein, weinhaltigen und weinähnlichen Getränken und vom 2. Juli 1901, Vorschriften für die chemische Untersuchung des Weines.* Textausgabe mit Einleitung, Anmerkung und Sachregister. München, C. H. Beck'sche Verlagsbuchhandlung (Oscar Beck).

Pinner, Adolf. *Repetitorium der organischen Chemie.* Mit besonderer Rücksicht auf die Studirenden der Medicin und Pharmacie. 11. völlig umgearbeitete Auflage. Hannover 1901, Verlag v. Gebr. Jänecke. Preis 7,50 Mk.

Proceedings of the American Pharmaceutical Association at the 48th. annual meeting, held at Richmond, Va., May 1900. Published by the Association. Baltimore 1900.

Reimers, M. N. Pharmacien de l'École de Pharmacie de Copenhague Docteur de l'Université de Paris (Pharmacie). *Les Quinquinas de Cultur.* Paris, Société d'éditions scientifiques 4me Antoine-Dubois 1900.

Rohde, Dr. Georg. *Das Chromylchlorid und die Elard'sche Reaction.* Sammlung chemischer und chem.-technischer Vorträge, herausgegeben von Prof. Dr. Felix B. Ahrens. VI. Band, Heft 7/9. Stuttgart, Verlag von Ferd. Enke.

Rudophi, Dr. Max. *Die Molecularrefraction fester Körper in Lö-*

sungen mit verschiedenen Lösungsmitteln. Ravensburg 1901, Verlag von Otto Maier. Preis 1,20 Mk.

Rudophi, Dr. Max. *Die Bedeutung der physikalischen Chemie für den Schulunterricht.* Göttingen 1900, Verlag von Vandenhoeck & Ruprecht. Preis 0,60 Mk.

Ruppel, Dr. Wilhelm G. *Die Proteïne.* Heft 4 der Beiträge der experimentellen Therapie, herausgegeben von Geh. Med. Rath Prof. Dr. E. von Behring. Marburg 1900, N. G. Elwert'sche Buchhandlung.

Schmidt, Gustav, Redacteur des „Zeitungsverlags". *Die öffentliche Ankündigung der Arznei- und Geheimmittel in der Gesetzgebung.* Mit einem Gutachten von Dr. Stenzlein, Reichsgerichtsrath a. D. Hannover 1901.

Schneidemühl, Prof. Dr. Georg. *Die animalischen Nahrungsmittel.* Ein Handbuch zu ihrer Untersuchung und Beurtheilung für Thierärzte, Aerzte, Sanitätsbeamte, Richter und Nahrungsmitteluntersuchungsämter. Berlin und Wien, Verlag von Urban & Schwarzenberg. Zweite Abtheilung. Preis 4,80 Mk.

Schultz, Prof. Dr. Gustav. *Die Chemie des Steinkohlentheeres.* Mit besonderer Berücksichtigung der künstlichen organischen Farbstoffe. Dritte Auflage. II. Band. *Die Farbstoffe.* Braunschweig 1901, Verlag von Friedr. Vieweg & Sohn. Preis 10 Mk.

Schulz, Dr. Fr. N. *Die Krystallisation von Eiweisstoffen und ihre Bedeutung für die Eiweisschemie.* Jena 1901, Verlag von Gust. Fischer. Preis 1,20 Mk.

Schulz, Prof. Dr. Fr. N. *Praktikum der physiologischen Chemie.* Ein kurzes Repetitorium mit 3 Abbildungen im Text. Jena 1901, Verlag von Gustav Fischer. Preis 2 Mk.

Schwabe, Dr. Willmar unter Mitwirkung einer Commission von homöopathischen Aerzten und Apothekern, *Deutsches Homöopathisches Arzneibuch.* Aufzählung und Beschreibung der homöopathischen Arzneimittel nebst Vorschrift für ihre Bereitung, Prüfung und Werthbestimmung. Leipzig 1900, Dr. Willmar Schwabe's homöopathische Centralapotheke.

Seifert, Prof. Dr. O. *Nebenwirkungen der modernen Arzneimittel.* Würzburger Abhandlungen aus dem Gesammtgebiete der praktischen Medicin. I. Band. 1. Heft. Würzburg 1900, (C. Kabitsch). Preis 0,75 Mk.

Stroebe, Friedr., Hofapotheker. *Wie gewinnt man gutes Trinkwasser?* Ein Beitrag zur Wasserversorgungsfrage unter Hinweis auf den Einfluss der Schwemmkanalisation auf die Beschaffenheit der Flüsse. Karlsruhe 1901, Verlag der Chr. Fr. Müller'schen Hofbuchhandlung. Preis 2,80 Mk.

v. Tappeiner, Prof. Dr. H. *Lehrbuch der Arzneimittellehre und Arzneiverordnungslehre.* Unter besonderer Berücksichtigung der deutschen und österreichischen Pharmakopöe. Vierte neu bearbeitete Auflage. Leipzig 1901, Verlag von F. C. W. Vogel. Preis 7 Mk.

Tretau, E. *Chemische Untersuchungsämter.* Sonderabdruck aus dem Statistischen Jahrbuch deutscher Städte. Breslau 1901, Verlag von Wilh. Gottl. Korn.

Utz, F., Korpsstabsapotheker. *Das Comprimiren von Arzneitabletten.* Berlin 1901, Verlag von Jul. Springer. Preis 2,40 Mk.

Vanino, Dr. L. und Seitter, Dr. E. *Der Formaldehyd, seine Darstellung und Eigenschaften, seine Anwendung in der Technik und Medicin.* Mit 10 Abbildungen. Wien und Leipzig 1901, Verlag von A. Hartleben. Preis 2,80 Mk.

Vaubel, Privatdocent Dr. Wilh. *Die physikalischen und chemischen Methoden der quantitativen Bestimmung organischer Verbindungen.* Zwei Bände mit 95 Abbildungen. Berlin 1901, Verlag von Jul. Springer. Preis 24 Mk.

v. Waldheim, Dr. pharm. Max. *Die Serum-, Bacterientoxin- und Organpräparate. Ihre Darstellung, Wirkungsweise und Anwendung.* Für Chemiker, Pharmaceuten, Pharmakologen, Aerzte u. s. w. Wien, Pest, Leipzig 1901, A. Hartleben's Verlag. Preis 6,80 Mk.

Wagenmann, Adolf, Ingenieur. *Künstliches Gold*, Entdeckung eines auf Grund neuer wissenschaftlicher Anschauungen beruhenden Verfahrens zur Umwandlung der Stoffe. Für Jedermann verständlich dargestellt. Stuttgart, Schwabacher'sche Verlagsbuchhandlung. Preis 1,50 Mk.

Warnecke, Dr. Herm. *Der Chemiker*. Band IV aus dem Buch der Berufe. Hannover 1900, Verlag von Gebrüder Jänecke. Preis 4 Mk.

Wedekind, Dr. Edgar. *Die heterocyklischen Verbindungen der organischen Chemie, ein Lehr- und Nachschlagebuch für Studium und Praxis*. Leipzig 1901, Verlag von Veit & Co. Preis 12 Mk.

Weinschenk, Prof. Dr. Ernst. *Anleitung zum Gebrauch des Polarisationsmikroskops*. Freiburg i. B. 1901, Herder'sche Verlagsbuchhandlung.

Wilhelmj, Dr. A. *Geschichte der Chemie im XIX. Jahrhundert*. Berlin 1901, Verlag von F. Schneider & Co. Preis 3,50 Mk.

Zucker, Dr. A. *Repetitorium der Photochemie mit Berücksichtigung der Röntgenphotographie*. Wien, Pest und Leipzig, A. Hartleben's Verlag. Preis 1,80 Mk.

Autoren-Register.

T.

U.

V.

Sach-Register.

A.

B.

D.

G.

H.

L.

P.

Q.

R.

T.

